



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

## Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

## À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

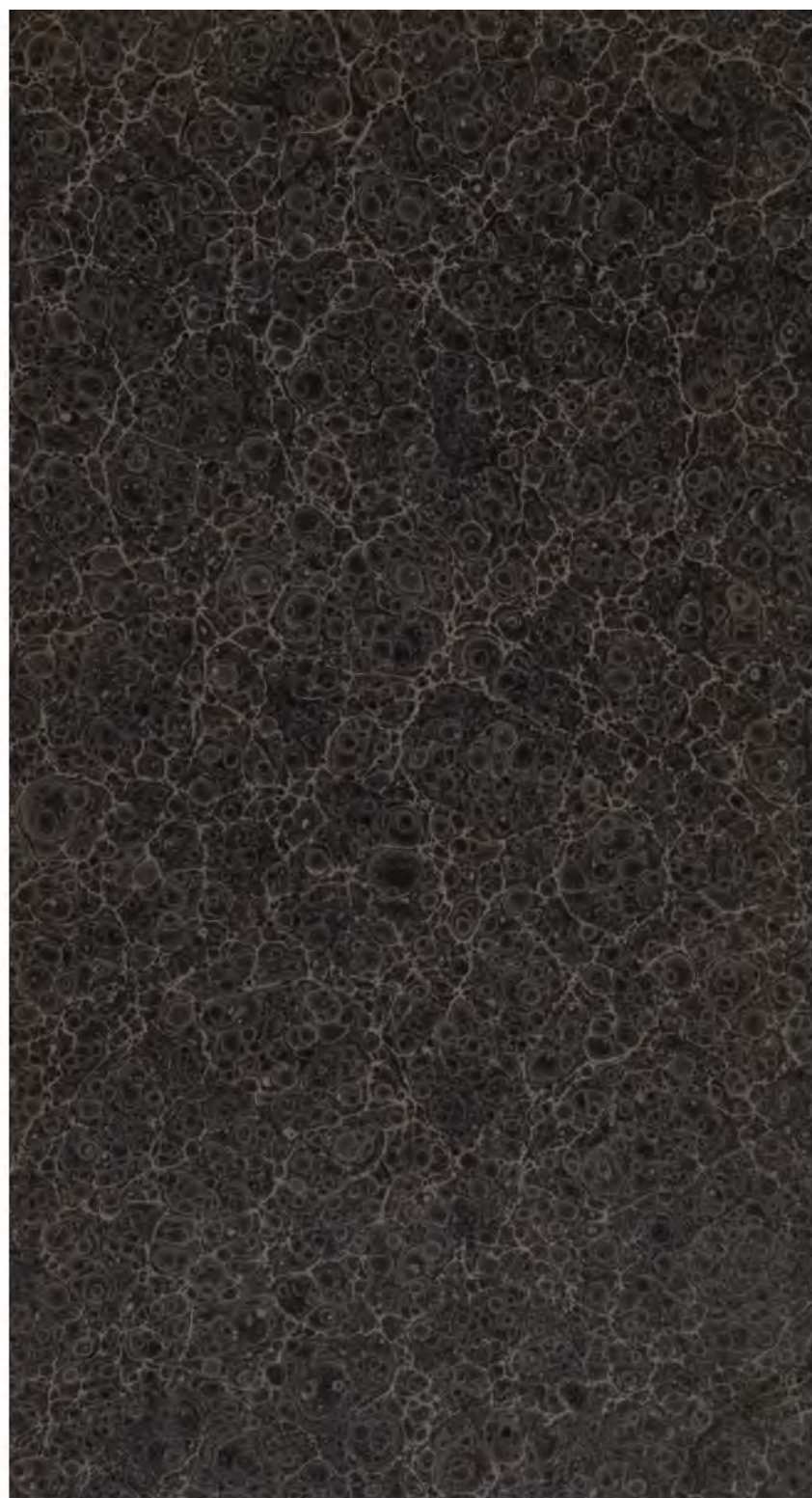
Stanford University Libraries



3 6105 003 356 347

















**BULLETIN**  
**DE LA**  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE**

---

**PARIS. — IMPRIMERIE PILLET FILS AINÉ**  
**5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS**

---

**BULLETIN**  
**MENSUEL**  
DE LA  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE**  
**DE PARIS**

COMPRENANT  
LE COMPTE RENDU DES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ  
ET  
L'ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Publiés en France et à l'Étranger

PAR MM.

CH. BARRESWIL, J. BOUIS, PH. DE CLERMONT, P. P. DEHÉRAIN,  
CH. FRIEDEL, AIMÉ GIRARD, FÉLIX LE BLANC,  
CH. LAUTH, A. RICHE, P. SCHÜTZENBERGER, THOYOT,  
E. WILLM & AD. WURTZ

---

**ANNÉE 1868**

1<sup>er</sup> SEMESTRE. — NOUVELLE SÉRIE. TOME IX

---

**LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C<sup>ie</sup>**

à Paris, 77, boulevard Saint-Germain

LONDRES, 18, KING WILLIAM STREET, STRAND

LEIPZIG, 3, KÖNIGS-STRASSE

—  
1868

**DIXIÈME ANNÉE**

**LIBRARY OF THE**  
**LELAND STANFORD JR. UNIVERSITY.**

*a.38986.*

**MAR 5 1900**



# SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Reconnue comme Établissement d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864

~~~~~  
SÉANCE DU 7 FÉVRIER 1868  
—————

## R A P P O R T SUR LES COMPTES DU TRÉSORIER POUR L'EXERCICE 1867

PAR UNE COMMISSION COMPOSÉE DE

MM. H. DEBRAY, Félix LE BLANC, & H. CARLET, rapporteur

—————  
Lu dans la Séance du 7 Février 1868  
—————

MESSIEURS,

Je viens au nom de la commission vous rendre compte de l'examen auquel nous avons soumis les comptes de l'année 1867.

Notre premier devoir est de constater la scrupuleuse exactitude et le zèle dévoué que notre trésorier apporte à sa tâche un peu aride ; et nous proposons à la Société de lui voter de bien sincères remerciements.

Voici maintenant l'état des finances de la Société :

|      |   |                   |     |      |   |                   |     |
|------|---|-------------------|-----|------|---|-------------------|-----|
| 1867 | { | Membres résidants | 135 | 1866 | { | Membres résidants | 161 |
|      |   | — non résidants   | 154 |      |   | — non résidants   | 127 |
|      |   | Total             | 289 |      |   |                   | 288 |

Il y avait, au 1<sup>er</sup> janvier 1867, 514 jetons de présence en caisse ; le trésorier en a reçu en paiement de partie de cotisations, pendant l'année, 302 ; total, 816. Il en a été distribué dans l'année 306 ; il en reste en caisse, au 1<sup>er</sup> janvier 1868, 510 ; total, 816.

Les dépenses et les recettes de l'année sont résumées dans le tableau suivant :

| DÉPENSES                                                                                                 |                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Frais de recouvrement.....                                                                               | 67 50          |
| Location de la salle.....                                                                                | 800 »          |
| Location extraordinaire pour les leçons faites dans le local de la Société d'encouragement.....          | 240 »          |
| Traitement de l'agent de la Société.....                                                                 | 400 »          |
| Traitement du concierge.....                                                                             | 100 »          |
| Frais divers, affranchissements, etc.....                                                                | 425 06         |
| Compte de la librairie Hachette.....                                                                     | 3.679 73       |
| Achat de 7 obligations nominales de la compagnie du chemin de fer de Paris à Lyon et à la Méditerranée.. | 2.180 25       |
|                                                                                                          | <hr/> 7.892 54 |
| RECETTES                                                                                                 |                |
| En caisse au 1 <sup>er</sup> janvier 1867.....                                                           | 896 40         |
| Reçu des membres de la Société pendant l'année 1867..                                                    | 7.075 »        |
| Intérêts de janvier et juillet des obligations nominatives et au porteur appartenant à la Société.....   | 793 72         |
|                                                                                                          | <hr/> 8.765 12 |
| En caisse au 1 <sup>er</sup> janvier 1868, à déduire.....                                                | 872 58         |
| Balance.....                                                                                             | <hr/> 7.892 54 |

En comparant ces chiffres à ceux des exercices précédents, nous avons constaté avec peine que le produit des cotisations a diminué : ainsi, en 1866, il a été de 7,053 fr. Cette année-ci, en retranchant de la somme portée au tableau 300 fr., produit d'une souscription perpétuelle, nous trouvons une différence en moins de 278 fr. D'autre part, les sommes dues par différents membres de la Société et non encore rentrées, qui se montaient il y a un an à 1,554 fr., s'élèvent aujourd'hui à 1,918 fr., et dans ce chiffre ne figurent pas les cotisations d'un certain nombre de membres qu'on a dû considérer comme démissionnaires et auxquels on n'envoie plus les publications de la Société. En présence de cette situation, la commission prie instamment les membres retardataires de vouloir bien s'acquitter de leur dette envers la Société. Jusqu'ici la Société voyait accroître peu à peu ses modestes ressources; vous regretteriez tous comme nous, Messieurs, de voir notre Société s'arrêter dans cette voie. Plusieurs projets d'une utilité incontestable ont été mis en avant, ils ont dû être abandonnés par suite de l'insuffisance de nos ressources; faisons donc tous nos efforts pour que dans un avenir plus ou moins prochain la Société puisse offrir à ses membres des avantages dont ils ne peuvent pas jouir aujourd'hui.

Les dépenses de la Société sont réglées de telle sorte que nous ne pouvons guère espérer y apporter de notables diminutions. La dépense la plus forte est le compte avec la maison Hachette, pour nos publications; aucune réduction n'est possible sur cet article-là; si au contraire on pouvait en augmenter l'importance, ce serait tout bénéfice pour les membres de la Société.

L'actif de la Société se composait au 1<sup>er</sup> janvier 1868 de 872 fr. 58 argent en caisse, et de soixante obligations du chemin de fer de Paris à Lyon et à la Méditerranée (fusion), dont 50 en un titre nominatif et 10 au porteur.

En résumé, Messieurs, la commission vous propose d'approuver les comptes du trésorier pour l'année 1867, et de lui voter des remerciements pour le dévouement avec lequel il sert les intérêts de la Société.

*Le Rapporteur* : H. CARLET.

*Les Secrétaires* : F. LEBLANC,

H. DEBRAY.

---



LISTE ALPHABÉTIQUE  
DES  
MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE  
DE PARIS (1)  
(1868)

Siège de la Société : Rue de Grenelle-Saint-Germain, 84

( HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ IMPÉRIALE D'HORTICULTURE )

---

**SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS**

**MM. ARMAND.**

BERTHELOT.

BECKERS.

CAVENTOU (Eugène).

CLOËZ.

DOLLFUSS (Aug.).

DUMAS (J.-B.).

GUIGNET.

**MM. GUNDELACH.**

MARGUERITTE.

ROUSSILLE.

SALET.

SCHREURER-KESTNER.

THENARD (baron).

TUTSCHEFF.

WURTZ (Ad.).

---

**MEMBRES RÉSIDANTS**

**MM. ALFROY DUGUET**, 18, boulevard Saint-Michel.

ASSELINE, 18, rue Labruyère.

AUDOUIN (Paul), 14, rue Cuvier.

BALARD (de l'Institut), membre du conseil de la Société, 72, rue de l'Ouest.

(1) *MM. les Membres sont instamment priés de donner connaissance aux Secrétaires ou à l'Agent de la Société des changements survenus dans les adresses.*  
(Afranchir.)



- MM. BARRAL**, 82, rue Notre-Dame-des-Champs.  
**BARRRESWIL**, membre du conseil, 16, rue Saint-Florentin.  
**BÉRARD (Paul)**, 10, carrefour de l'Odéon.  
**BERTHELOT (M.)**, membre du conseil de la Société et souscripteur perpétuel, 57, boulevard Saint-Michel.  
**BLANK**, 11, rue de Seine.  
**BOUILHET**, 56, rue de Bondy.  
**BOUIS (Jules)**, secrétaire de la Société, 57, rue des Martyrs.  
**BOURGOIN**, hôpital du Midi.  
**BOUSSINGAULT (Joseph)**, 6, rue des Vosges.  
**BOUTMY (Eugène)**, 24, rue de Condé.  
**BRIOS**, 4, rue de la Douane.  
**BRUNET**, 17, rue Duguay-Trouin.  
**BUCHET**, 17, rue de la Roquette.  
**BUIGNET**, 36, boulevard Saint-Michel.  
**CAHOURS (A.)**, hôtel des Monnaies.  
**CARLET**, membre du conseil de la Société, 49, rue de Paradis-Poissonnière.  
**CARON**, au laboratoire du Comité de l'artillerie, place St-Thomas-d'Aquin.  
**CAVENTOU (Eugène)**, trésorier de la Société, souscripteur perpétuel, 58 bis, rue Sainte-Anne.  
**CHAMPION**, 7, rue de Turin.  
**CHARPENTIER**, 15, rue de Larochefoucauld.  
**CHEVALET**, 282, rue Saint-Jacques.  
**CHRISTOFLE**, 56, rue de Bondy.  
**CLERMONT (de)**, 14, rue de l'Université.  
**CLOEZ**, président de la Société, souscripteur perpétuel, 7, rue St-Victor.  
**CORNU**, 37, boulevard Saint-Michel.  
**DAVANNE**, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs.  
**DEBRAY**, membre du conseil de la Société, 44, rue l'Ouest.  
**DECAUX**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs.  
**DEHÉRAIN**, 21, rue de Berlin.  
**DELVAUX**, 26, rue Royer-Collard.  
**DEMONCHY**, 51, boulevard Saint-Michel.  
**DEPOUILLY (Paul)**, 15, rue Levert, à Belleville.  
**DEPOUILLY (Ernest)**, 15, rue Levert, à Belleville.  
**DEPOUILLY (Charles)**, 64, rue du Faubourg-Poissonnière.  
**DESCAMPS**, 11, chaussée du Maine.  
**DEVILLE (Henri Sainte-Claire) [de l'Institut]**, membre du conseil de la Société, 47, rue de Madame.  
**DOLLFUS (Auguste)**, souscripteur perpétuel, 3, rue de Médicis.  
**DORVAULT**, 7, rue de Jouy.  
**DUMAS (J.-B.) [de l'Institut]**, président d'honneur de la Société, souscripteur perpétuel, 69, rue Saint-Dominique-Saint-Germain.  
**DUNOD**, 49, quai des Grands-Augustins.

- MM. DURIEZ** (Léon), 52, boulevard Saint-Germain.  
**FELTZ**, chemin des Meuniers, 2, Bercy.  
**FERNET**, 93, rue des Feuillantines.  
**FONTAINE**, 2, place Sorbonne.  
**FORDOS**, hôpital de la Charité, rue Jacob.  
**FREMY** [de l'Institut], 33, rue Cuvier.  
**FRIEDEL** (Ch.), vice-président de la Société, à l'École impér. des mines.  
**FUMOUSE** (Armand), 78, faubourg Saint-Denis.  
**GAL**, 5, place de la Sorbonne.  
**GAUTIER** (A.), 76, rue des Feuillantines.  
**GIRARD** (Aimé), membre du conseil de la Société, à l'École polytechnique.  
**GIRARD** (Charles), 66, rue des Écoles.  
**GODIN-DUCHAPT**, 96, faubourg Saint-Martin.  
**GRANDEAU** (Louis), 29, rue Saint-Placide.  
**GRANGER**, 38, rue d'Ulm.  
**GRIMAUZ**, membre du conseil de la Société, 48, rue Monsieur-le-Prince.  
**GUELLIOT**, interne à l'hôpital de Lourcine.  
**GUILLAUMET**, avenue du Château, à Puteaux (Seine).  
**GUYERDET**, 49, rue Saint-Placide.  
**HARDY**, 61, rue des Saints-Pères.  
**HAUTEFEUILLE**, 8, rue Neuve-Sainte-Catherine.  
**HULOT**, à l'hôtel des Monnaies.  
**JACQUELAIN**, 34, rue de Vaugirard.  
**JOFFRE** (Jules), 23, rue Hauteville.  
**JUNGFLEISCH**, 27, rue du faubourg Saint-Antoine.  
**KRAFT**, 65, rue d'Hauteville.  
**LACALLE**, 24, rue de Rivoli.  
**LACOTE**, 34, boulevard du Prince-Eugène.  
**LAGET**, hôpital des Cliniques de la Faculté de médecine.  
**LAMY**, membre du conseil de la Société, 77, boulevard Saint-Michel.  
**LAROCHE**, 29, rue Miroménil.  
**LAUTH**, vice-secrétaire de la Société, 31, rue de Fleurus.  
**LE BLANC** (Félix), vice-président de la Société, 9, rue de la Vieille-Estrapade.  
**LEFORT**, 87, rue Neuve-des-Petits-Champs.  
**LELONG**, 9, rue de Nancy, à la Villette.  
**LEMOINE**, 19, rue des Mathurins-Saint-Jacques.  
**LEHTE**, 51, rue de Dunkerque.  
**LUYNES** (Victor de), archiviste de la Société, 73, rue de Vaugirard.  
**MARGUERITTE**, membre du conseil de la Société, souscripteur perpétuel,  
1, rue de Boulogne.  
**MARTIN** (Émile), 25, rue du Marché, à Grenelle.  
**MASSIGNON**, 93, rue Saint-Honoré.  
**MAUMENÉ**, 18, avenue de Breteuil.  
**MONIER**, à la Raffinerie de sucre, 74, boulevard de la Gare.

- MM. MONTREUIL**, 9, rue Bonnet, à Clichy.  
**NAQUET** (Alfred), 42, rue du Montparnasse.  
**ORFILA** (Louis), 2, rue Casimir-Delavigne.  
**PASTEUR** [de l'Institut], vice-président de la Société, à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm.  
**PELIGOT** (Eugène) [de l'Institut], membre du conseil de la Société, hôtel des Monnaies.  
**PELOUZE** (Eugène), 17, rue de l'Université.  
**PERRAULT**, 41, rue de Lafayette.  
**PERSONNE**, à l'hôpital de la Pitié.  
**PLESSY** (Mathieu), 84, boulevard Saint-Germain.  
**POINSOT**, 45, rue d'Hauteville.  
**REGNAULD** (Jules), à la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle.  
**RICHE** (Alfred), hôtel des Monnaies.  
**RIGOUT**, à l'École des Mines.  
**ROHANT**, 72, rue Saint-Louis, Batignolles.  
**ROMMIER** (Alph.), 61, rue des Saints-Pères.  
**RONNA**, place Vendôme, au Crédit mobilier.  
**ROUSSEAU** (Émile), 66, rue des Écoles.  
**ROUSSIN** (Z.), 5, avenue de Villars.  
**RUYSSEN**, 44, rue Sablot, à Levallois (Seine).  
**SALET** (Georges), vice-secrétaire de la Société, souscripteur perpétuel, 14, avenue Raphaël, à Passy.  
**SALLERON**, 24, rue Pavée, au Marais.  
**SCHEURER** (Albert), au laboratoire de la Faculté de médecine.  
**SCHLOESING**, à la Manufacture impériale des tabacs.  
**SCHÜTZENBERGER**, membre du conseil de la Société, 62, rue des Ecoles.  
**SICARD**, à la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle.  
**TERREIL**, membre du conseil de la Société, 11, rue Royer-Collard.  
**THENARD** (baron Paul) (de l'Institut), membre du conseil de la Société, souscripteur perpétuel, 6, place Saint-Sulpice.  
**THIERCELIN** (Dr), membre du conseil de la Société, 8, rue Vavin.  
**TISSANDIER**, 46, rue de Larochefoucauld.  
**TROOST**, membre du conseil de la Société, 16, rue Saint-Florentin.  
**VÉE**, 42, rue du Faubourg-Saint-Denis.  
**VIGIER**, 60, rue du Bac.  
**VOGT**, 14, rue de Rivoli.  
**WILLM** (Edmond), secrétaire de la Société, 139, rue de Rennes.  
**WISLIN**, 23, rue Cassette.  
**WORMS DE ROMILLY**, 22, rue Bergère.  
**WURTZ** (Ad.), vice-président de la Société, souscripteur perpétuel, 27, rue Saint-Guillaume.
-

**MEMBRES NON RÉSIDENTS**

- MM. ALEXANDRE**, pharmacien à Bordeaux.  
**ALEXEYEFF**, professeur à l'Université de Kiew (Russie).  
**ALVARO REYNOSO**, professeur à la Havane (Ile de Cuba).  
**ANDOUARD**, pharmacien à Nantes.  
**ARMAND**, souscripteur perpétuel, à Saint-Petersbourg.  
**BARDY**, à Zurich (Suisse).  
**BAUBIGNY**, à Vomimbert (Loiret).  
**BÉCHAMP**, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier.  
**BECKERS**, souscripteur perpétuel, à Toulazin (Russie).  
**BEILSTEIN**, professeur à l'Institut technologique, à St-Petersbourg (Russie).  
**BELHOMMET**, à Landernau (Finistère).  
**BIDARD**, à Rouen.  
**BINNING**, à Glasgow (Écosse).  
**BIRNBAUM**, à l'Ecole polytechnique de Carlsruhe.  
**BOUTLEROW**, professeur à l'Université de Kasan (Russie).  
**BROUSSE**, pharmacien à Bourgneuf (Creuse).  
**BRUCKNER**, à Thann.  
**BUCHANAN**, au laboratoire de l'Ecole de Médecine.  
**BUCHARD**, à Glasgow.  
**CAMPANI**, professeur à Sienne (Italie).  
**CANNIZZARO**, professeur à l'Université de Palerme (Italie).  
**CARRINGTON-BOLTON**, à New-York.  
**CHANCEL**, à Montpellier.  
**CHARBONNIER**, pharmacien à Clermont-Ferrand.  
**CHYDENIUS**, à Helsingfors (Finlande).  
**CLARCK**, à Glasgow.  
**CLÈVE**, à Stockholm (Suède).  
**COMMAILLE**, pharmacien, aide-major à l'Hôpital militaire, à Marseille.  
**CORENWINDER**, à Haubourdin (Nord).  
**CRACE-CALVERT**, Royal Institution, à Manchester (Angleterre).  
**CRAFTS**, à Boston (États-Unis).  
**DELCOMINET**, pharmacien à Nancy (Meurthe).  
**DESSAIGNES**, membre du conseil de la Société, à Vendôme (Loir-et-Cher).  
**DEWALQUE**, professeur à l'Université de Liège (Belgique).  
**DONNY**, ingénieur civil à Aix (Bouches-du-Rhône).  
**DUCLAUX**, professeur suppléant à la Faculté des sciences de Clermont (Puy-de-Dôme).  
**DUPRÉ**, rue des Tanneurs (Strasbourg).  
**DUPUX**, à Bruxelles.  
**FAGET**, à Saint-Josse-ten-Noode, près Bruxelles.

**MM. FAUSTO SESTINI**, à Forlì (Italie).

**FAYRE (P.-A.)**, professeur à la Faculté des sciences de Marseille, membre du conseil de la Société.

**FEREIRA** (Antoine), à Rio de Janeiro (Brésil).

**FILHOL**, professeur à la Faculté des sciences de Toulouse.

**FILIPUZZI**, professeur à Padoue (Italie).

**FISCHER**, à Luxembourg.

**GENIN**, à Petit-Mont, par Bourgoïn (Isère).

**GEROMONT**, à l'Ecole polytechnique de Carlsruhe (grand-duché de Bade).

**GOSSIN**, professeur au Prytanée, à la Flèche (Sarthe).

**GRIGNON**, pharmacien, 158, avenue (Neuilly-sur-Seine).

**GROS-RENAUD**, à Déville, près Rouen.

**GUICHARD (P.)**, pharmacien à Charenton (Seine).

**GUIENET**, souscripteur perpétuel, à Giey (Haute-Marne).

**GUNDELACH**, souscripteur perpétuel, à Mannheim (grand-duché de Bade).

**HAAGEN**, Annastrasse, 6, à Aix-la-Chapelle (Prusse).

**HAAS**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Strasbourg.

**HARTEL**, capitaine d'artillerie au 15<sup>e</sup> régiment, à Strasbourg.

**HENRY**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).

**HOFFACKER**, à Stuttgart (Wurtemberg).

**HOUEAU**, professeur à l'Ecole des sciences, à Rouen.

**JANSSEN**, pharmacien à Tongres (Belgique).

**JODIN**, à Stenay (Meuse).

**JOULIN**, ingénieur à la poudrerie impériale de Toulouse.

**JOURDIN**, 96, rue de la Mare, chaussée de Ménilmontant.

**JOUVIN**, professeur à l'Ecole navale à Rochefort.

**KEKULÉ (A.)**, professeur à l'Université de Bonn (Prusse).

**KOESCHLIN** (Camille), à Mulhouse.

**KOESCHLIN** (Horace), à Niedermorschwiller (Haut-Rhin).

**KOLB**, ingénieur civil à Amiens (Somme).

**KOPP** (Émile), à Saverne (Bas-Rhin).

**KOSMANN**, agrégé à l'École de pharmacie de Strasbourg.

**KUHLMANN** (Frédéric), membre du conseil de la Société, à Lille (Nord).

**LADENBURG**, à Heidelberg (grand-duché de Bade).

**LADREY**, professeur à la Faculté des sciences à Dijon.

**LALANDE** (de), à Okna (Moldavie).

**LATOUR**, pharmacien en chef à l'hôpital militaire à Lyon.

**LAURENT**, à Marseille.

**LAY**, à Thann (Haut-Rhin).

**LECOCQ DE BOISBAUDRAN**, à Cognac (Charente).

**LELOUP**, à Arras (Pas-de-Calais).

**LEMAIRE**, 1, rue Morand, à Arpajon (Seine-et-Oise).

**LENGELLÉ**, à Tarbes.

**LEROY** (Henri), au Havre.

**MM. LÉVY, à Zante (Grèce).**

**LIEBEN, professeur à l'Université de Palerme (Italie).**

**LIÈS-BODARD, professeur à la Faculté des sciences, à Strasbourg.**

**LIPPMANN, à Vienne (Autriche).**

**LOIR, professeur à la Faculté des sciences, à Lyon.**

**LUQUET, à Nangis (Seine-et-Marne).**

**MALAGUTI, membre du conseil de la Société, recteur de l'Acad. à Rennes.**

**MANIER, à la cristallerie de Baccarat (Mourthe).**

**MARTIN (Louis de), à Montpellier.**

**MAXWELL-LYTE, à Bagnères-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées).**

**MEDINA, à l'Observatoire de San-Fernando, près Cadix (Espagne).**

**MELSENS, examinateur à l'École royale militaire, à Bruxelles.**

**MOIROUX, à Porquerolles (Var).**

**MOITESSIER, agrégé à la Faculté de médecine de Montpellier.**

**MONNIER, pharmacien à Nyon (Suisse).**

**MONNOT, à Saint-Épin par Mony (Oise).**

**MONOYER (Ferdinand), agrégé de la Faculté de médecine, à Strasbourg.**

**MORLAND (John), à Londres.**

**MURRAY, pharmacien à Buenos-Ayres.**

**OPPENHEIM, Wilhelmsstrasse, 86, à Berlin.**

**PAGNOUL, professeur au lycée, à Arras.**

**PERRRET, pharmacien à Moret (Seine-et-Marne).**

**PERROT (Ad.), à Genève (Suisse).**

**PESIER, à Valenciennes (Nord).**

**PETTRAL, pharmacien à Marseille.**

**PFAUNDLER, à l'Université d'Innsbruck (Autriche).**

**PHIPSON, à Londres.**

**PIERRE (Isidore), doyen de la Faculté des sciences, à Caen.**

**PIERREHUGUES, à Toulon.**

**POUMARÈDE, à Caussade (Tarn-et-Garonne).**

**PRAT, pharmacien à Bordeaux.**

**RACK (Albert), à Mulhouse (Haut-Rhin).**

**RENARD, 17, rue Haxa, (Marseille).**

**RIBAN, professeur à l'École normale spéciale, à Cluny (Saône-et-Loire).**

**RICHARD, chimiste à Mulhouse.**

**RISLER (Eugène), à Nyon (Suisse).**

**RITTER, à la Faculté de médecine de Strasbourg.**

**ROCHE, pharmacien à Rochefort.**

**ROSENSTIEHL, professeur à Mulhouse (Haut-Rhin).**

**ROUSSILLE, 1, rue Boileau, à Lyon.**

**SAINTPIERRE, à Montpellier (Hérault).**

**SCHEIBLER, Alexandrinen strasse, Berlin.**

**SCHREURER-KESTNER, souscripteur perpétuel, à Thann (Haut-Rhin).**

**SCHREURER (Oscar), à Thann (Haut-Rhin).**

- MM. SCHLAGDENHAUFEN**, à l'École de pharmacie de Strasbourg.  
**SCHLUMBERGER** (Alb.-Édouard), à Mulhouse (Haut-Rhin).  
**SCHNEIDER**, professeur à Mulhouse (Haut-Rhin).  
**SCHONBROODT**, professeur à l'École industrielle de Liège (Belgique).  
**SIMPSON** (Maxwell), à Dublin (Irlande).  
**SIRAND**, pharmacien à Grenoble.  
**STAS** (J.), de l'Académie royale de Belgique à Bruxelles.  
**TANTIN**, pharmacien à Fiers (Orne).  
**TESSIÉ DU MOTAY**, chimiste et fabricant, à Metz (Moselle).  
**THIERRY-MIEG**, à Mulhouse (Haut-Rhin).  
**TRANNIN**, à la Faculté des sciences de Lille.  
**TREGOUET**, à Sérán, près Malestrat (Morbihan).  
**TUTSCHER**, souscripteur perpétuel, professeur à l'Université de Kiew (Russie).  
**UBALDINI**, à l'Université de Naples (Italie).  
**USIGLIO**, directeur de l'usine de produits chimiques à Chauny (Aisne).  
**UZIELLI**, à Livourne (Italie).  
**VAILLANT**, à Ancy-le-Franc (Yonne).  
**VELTEN**, à Marseille.  
**VELTER**, ingénieur civil, à l'École impériale d'Agriculture de Grignon (Seine-et-Oise).  
**VINCENT**, à Bleneau (Yonne).  
**VIOLETTE**, professeur à la Faculté des sciences à Lille.  
**WELTZIEN**, professeur à l'École polytechnique à Carlsruhe (grand-duché de Bade).  
**WYROUBOFF**, à Moscou (Russie).  
**ZAVIZIANOS**, pharmacien à Corfou (Grèce).



# BULLETIN

DE LA

## SOCIÉTÉ CHIMIQUE

### DE PARIS

---

#### EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

---

SÉANCE DU 3 JANVIER 1868.

*Présidence de M. Debray.*

M. PONS est nommé membre résidant.

M. BROUSSE à Bourganeuf (Creuse) est élu membre non résidant.

M. FRIEDEL communique le résultat de ses recherches ayant pour but la production de la monobromhydrine silicique.

M. FRIEDEL annonce qu'il a obtenu un iodure de silicium solide fusible à 121°, distillable vers 285° et ayant une composition qui répond à celle du chlorure de silicium.

M. BOURGOIN communique les premiers résultats de ses recherches sur l'électrolyse des sels à acide organique, et formule une théorie générale de l'électrolyse des acides et des sels à acides organiques.

M. SCHÜZENBERGER rappelle qu'en oxydant l'acide acétique anhydre par le bioxyde de baryum, il a obtenu de l'hydrure d'éthylène (méthyle); il fait remarquer que ce fait est d'accord avec les vues de M. BOURGOIN.

Au sujet d'une communication faite dans la séance précédente par M. GAUTIER, M. DEBRAY présente quelques remarques sur les anomalies des densités de vapeur de divers corps.

M. KOLB envoie un exemplaire imprimé de ses recherches sur la fabrication du chlorure de chaux.

L'ordre du jour appelle la nomination des membres du bureau et du conseil pour 1868.

A la suite des élections, le bureau et le conseil se trouvent ainsi constitués :

*Président d'honneur* : M. DUMAS.

*Président* : M. CLOEZ.

*Vice-présidents* : MM. WURTZ, PASTEUR, LE BLANC et FRIEDEL.

*Secrétaires* : MM. BOUIS et WILLM.

*Vice secrétaires* : MM. LAUTH et SALET.

*Trésorier* : M. E. CAVENTOU.

*Archiviste* : M. DE LUYNES.

*Membres du conseil résidents* : MM. BALARD, BERTHELOT, DEBRAY, DEVILLE, GIRARD, GRIMAUD, LAMY, SCHÜTZENBERGER, TERREIL, baron THENARD, THIERCELIN, TROOST.

*Membres du conseil non résidents* : MM. DESSAIGNES, FAYRE, KUHLMANN et MALAGUTI.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Sur l'acétonitrile et le propionitrile, par M. Armand CAUTIER.**

En présence de l'isomérisie des nitriles produits par l'action du cyanure d'argent sur les iodures alcooliques, on pouvait se demander si les nitriles dérivés de la déshydratation des amides et les cyanures alcooliques obtenus par la méthode de Pelouze, c'est-à-dire par la distillation des sulfoalcoolates correspondants avec le cyanure de potassium étaient identiques ou seulement isomères. Cette identité, affirmée par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc lors de la découverte des nitriles dérivant de la déshydratation des sels ammoniacaux, avait été depuis mise en question, notamment en Allemagne.

J'ai spécialement préparé avec le plus grand soin les deux cyanures de méthyle et d'éthyle par la méthode de Pelouze, et l'acétonitrile par la déshydratation de l'acétamide; l'étude du propionitrile dérivé de la propionamide ayant été faite déjà, le mieux possible, par MM. Buckton et Hofmann; et j'arrive à cette conclusion que, quoique ces corps n'aient pas toujours très-exactement les caractères qui leur

sont généralement attribués, ils sont identiques, qu'on les obtienne par l'une ou l'autre des deux méthodes.

*Préparation des cyanures de méthyle ou d'éthyle purs par la méthode de Pelouze.* — Je distille au bain d'huile jusqu'à 300° un mélange intime à parties égales de sulfométhylate ou sulfovinat de potasse pur, sec, et légèrement alcalin, et de cyanure de potassium bien sec et exempt de cyanate (1). Le produit de la distillation est un liquide jaunâtre, d'odeur désagréable, mélange complexe de cyanure de méthyle ou d'éthyle avec l'eau, les cyanures formyliques, le cyanure d'ammonium, l'alcool et l'éther correspondants, l'acide cyanhydrique et un autre composé dont nous parlerons bientôt. On sature d'abord ce liquide alcalin par l'acide sulfurique étendu qui fixe les nitriles formyliques et détruit le cyanure d'ammonium, puis on l'agite longtemps avec l'oxyde de mercure qui enlève la majeure partie de l'acide cyanhydrique. On distille et on obtient un liquide incolore, d'odeur agréable, que l'on additionne d'une bonne quantité de chlorure de calcium fondu qui s'unit à la plus grande partie de l'alcool resté libre, à l'eau, et enfin à un composé particulier de l'alcool avec le cyanure. On sépare du chlorure de calcium un liquide insoluble dans l'eau que l'on rectifie; il est presque uniquement composé du cyanure ordinaire et d'une trace d'alcool.

*Cyanure de méthyle Az (CH<sup>3</sup>)<sup>m</sup>.* — La rectification du cyanure de méthyle ainsi préparé permet de séparer un liquide bouillant de 77° à 83°, mais dont la majeure partie passe à 82°. Cette portion séparée et redistillée encore bout de 81° à 82°. Il a été impossible d'obtenir un point d'ébullition constant de 75° à 81°, quoique le point d'ébullition de l'acétonitrile indiqué par les auteurs soit de 77°.

Le liquide bouillant de 81° à 82° a donné à l'analyse les résultats suivants :

|    | Théorie.<br>C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> Az | Expérience. |       |
|----|----------------------------------------------|-------------|-------|
|    |                                              | I.          | II.   |
| C  | 58,67                                        | 58,37       | 58,29 |
| H  | 7,32                                         | 7,42        | 7,45  |
| Az | 34,14                                        | 33,63       | n     |

Ces nombres prouvent que le composé bouillant de 81 à 82° est en majeure partie de l'acétonitrile, mais encore mélangé d'un peu d'al-

(1) Celui du commerce contient en général, outre une grande quantité de carbonate, une certaine proportion de cyanate. Le meilleur moyen d'obtenir ce sel pur c'est de calciner au rouge vif le ferrocyanure jaune préalablement desséché; on n'a ensuite qu'à séparer mécaniquement la couche inférieure cristalline de cyanure de potassium fondu.

cool méthylique. En effet, en analysant le produit passant de 77° à 79° on a trouvé les nombres :

|    |       |
|----|-------|
| C  | 58,25 |
| H  | 7,40  |
| Az | 33,26 |

qui tendent de plus en plus vers ceux que donnerait le mélange dont nous parlons. Nous verrons du reste, plus bas, d'une manière plus évidente encore, que le point d'ébullition de l'acétonitrile doit être porté à 82°.

*Cyanure d'éthyle Az (C<sup>2</sup>H<sup>5</sup> Az).* — Purifié comme le précédent, c'est un liquide d'odeur agréable, qui bout à 96°7 et peut s'obtenir parfaitement pur (1), comme l'indique la constance de son point d'ébullition et les nombres donnés par l'analyse; nous avons trouvé en effet pour ce produit :

|    | Théorie.<br>C <sup>2</sup> H <sup>5</sup> Az | Expérience. |
|----|----------------------------------------------|-------------|
| C  | 65,45                                        | 65,33       |
| H  | 9,09                                         | 9,28        |
| Az | 25,63                                        | 25,62       |

L'identité de ce produit avec celui que l'on obtient par la déshydratation de la propionamide résulte de l'identité de leurs points d'ébullition, de leur commune transformation en propionate par la potasse, de leur combinaison avec le brome et avec l'acide chlorhydrique au bout d'un certain temps.

Pour démontrer l'identité du cyanure de méthyle précédent avec l'acétonitrile, on a préparé une bonne quantité de ce dernier en soumettant l'acétamide à la déshydratation. Voici comment on opère sûrement. Sur 300<sup>gr</sup> d'acide phosphorique porté de 280° à 300°, on a fait tomber goutte à goutte par un tube de sûreté un poids égal d'acétamide préalablement fondue. Chaque goutte se transforme et distille aussitôt. Le produit distillé a été saturé ensuite par le carbonate de potasse, et la liqueur surnageante, après dessiccation sur le chlorure de calcium, soumise à la rectification. *Il ne passe rien au-dessous de 80°*, et la presque totalité de la liqueur bout alors d'une manière constante à 82°. Voici les résultats de son analyse :

|    | Théorie.<br>C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> Az | Expérience. |       |
|----|----------------------------------------------|-------------|-------|
|    |                                              | I.          | II.   |
| C  | 58,67                                        | 58,66       | 58,62 |
| H  | 7,32                                         | 7,39        | 7,42  |
| Az | 34,14                                        | 34,37       | n     |

(1) La méthode de purification que j'indique pour les nitriles est, je le pense,

Ces analyses prouvent la pureté du produit. Il ne peut rester de doute que le point d'ébullition, fixé par les auteurs à 77°, doive être désormais porté à 82°.

Traité par la potasse, l'acétonitrile comme le cyanure de méthyle précédent qui bout à la même température que lui, donne le même acétate; avec l'acide chlorhydrique, ils donnent un même chlorhydrate, avec le brome, un même bibromure; ces composés sont donc identiques.

*Combinaison des cyanures précédents avec l'alcool.* — Il existe une combinaison particulière, à laquelle j'ai fait déjà allusion plus haut, qui se mêle toujours en faible quantité aux cyanures obtenus par la méthode de Pelouze, et qui est la principale cause de la difficulté de leur purification. J'ai étudié plus spécialement cette combinaison avec le cyanure d'éthyle.

Si l'on distille, dans les conditions indiquées plus haut, un mélange de 1 partie de cyanure de potassium avec 2 parties de sulfovinat, la chaleur ramollit et liquéfie par points ce mélange, et il passe un liquide miscible à l'eau en toutes proportions et bouillant en majeure partie, après purification par l'oxyde de mercure, vers 79°. Son odeur est très-agréable. La portion passant à cette température paraîtrait de prime abord être un mélange d'alcool et de cyanure d'éthyle, mais ni l'eau, ni la solution de chlorure de calcium concentrée, ni le gaz chlorhydrique sec ne peuvent permettre de dédoubler ce liquide. Bien plus il forme à froid une masse cristalline avec le chlorure de calcium, et s'en sépare à chaud, en conservant la constance de son point d'ébullition. L'analyse de ce liquide a démontré que sa composition répondait à l'union de 3 molécules d'alcool à 1 de cyanure d'éthyle. Voici les nombres :

|    | Théorie.<br>$C^3H^5Az, 3C^2H^6O$ . | Expérience. |
|----|------------------------------------|-------------|
| C  | 55,66                              | 55,34       |
| H  | 12,36                              | 12,17       |
| Az | 7,22                               | 7,52        |
| O  | 24,74                              | 24,76       |

La densité de vapeur de ce corps a été trouvée de 1,618; la densité théorique serait de 6,718. La densité observée prouverait donc, ou que ce corps est un mélange, ou que, de même qu'une série de combinaisons cristallines découvertes par Henke que forment les nitriles avec

préférable à celle de Limpricht qui fait bouillir le liquide brut avec de l'acide azotique. On s'expose ainsi à de dangereuses explosions.

le protochlorure de phosphore, le chlorure d'étain, qui se dédoublent par leur simple vaporisation, le composé précédent se dissocie aussi par la chaleur en ses molécules constitutives; ces 4 molécules donnent alors une densité théorique moyenne de 4,678 au lieu de 4,618 qui a été observée.

Mais il nous paraît que l'on ne saurait douter que l'on a affaire à une vraie combinaison si l'on considère qu'un mélange de 3 molécules d'alcool et de 1 de cyanure d'éthyle devrait bouillir non à la température observée de 79°, qui coïncide très-approximativement avec la température d'ébullition 78°,4 de l'alcool lui-même, mais à un degré intermédiaire aux deux températures d'ébullition 79° et 96°,7.

Il serait difficile d'admettre qu'un tel mélange s'unit intégralement au chlorure de calcium et s'en séparât ensuite par la chaleur en gardant, quel que soit l'instant où on le recueille, son point d'ébullition primitif et sa même composition, le chlorure de calcium n'ayant aucun effet sur le propionitrile, tandis qu'il exerce sur l'alcool une action qui diminue fortement la tension de vapeur de ce dernier.

Le gaz chlorhydrique permettrait de séparer d'un tel mélange l'alcool à l'état de chlorure d'éthyle, du cyanure d'éthyle sur lequel le gaz acide n'a d'action qu'au bout d'un long temps; or, ce gaz ne peut opérer cette séparation.

De cette note il résulte : 1° que le point d'ébullition de l'acétonitrile est de 82° et non de 77° comme on l'admet généralement, celui du propionitrile de 96°7 et non de 83°, comme l'avait dit Pelouze et comme quelques auteurs le répètent encore.

2° Que les nitriles obtenus par la méthode de la distillation des sulfoalcoolates avec le cyanure de potassium, et ceux qui dérivent de la déshydratation des sels ammoniacaux et des amides, sont identiques.

3° Qu'il existe une combinaison de ces nitriles avec l'alcool; celle que j'ai plus particulièrement étudiée correspond à l'union de 3 molécules d'alcool à 1 de nitrile.

Ces études sont faites au laboratoire de M. Wurtz.

#### Sur l'oxysulfure de carbone, par M. BERTHELOT.

L'oxysulfure de carbone est un nouveau gaz, découvert par M. Than, et qui se prépare par la réaction du sulfocyanure de potassium sur l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. J'ai répété les expériences de M. Than et je suis heureux d'en confirmer la parfaite exactitude. Je demande la permission de signaler quelques observa-

tions nouvelles que j'ai faites à cette occasion et qui peuvent être utiles dans l'analyse des corps gazeux.

La potasse aqueuse absorbe l'oxysulfure de carbone avec une vitesse notablement plus grande que la vapeur de sulfure de carbone, mêlée avec l'air ou un autre gaz (1), bien que l'absorption soit toujours assez lente.

L'action du brome liquide, celle de l'acide sulfurique concentré, sont à peu près les mêmes sur le sulfure ou sur l'oxysulfure de carbone. La potasse imbibée d'alcool absorbe l'un et l'autre avec une grande rapidité. L'alcool absolu et les carbures liquides les dissolvent en grande quantité.

L'ammoniaque, soit liquide, soit gazeuse, constitue le réactif le plus propre à distinguer nettement l'oxysulfure du sulfure de carbone. Tandis que la vapeur du sulfure de carbone ne réagit que très-lentement sur l'ammoniaque liquide, l'oxysulfure est absorbé immédiatement. La vapeur du sulfure de carbone mêlée d'air peut demeurer en contact pendant plusieurs heures avec le gaz ammoniac, sans donner lieu à une réaction notable. Au contraire, l'oxysulfure de carbone et le gaz ammoniac sec, étant mélangés, donnent lieu aussitôt à la formation d'un beau corps cristallin, qui se dépose sur les parois de l'éprouvette. La formation de ce composé continue peu à peu; elle exige plusieurs heures pour devenir complète.

Ce corps est formé par l'union de deux volumes de gaz ammoniac et d'un volume d'oxysulfure de carbone :



C'est un carbamate d'ammoniaque oxysulfuré.

La théorie indique deux réactions remarquables de ce composé. En effet, si de la formule précédente on ôte 2 équivalents d'eau,  $\text{H}^2\text{O}^2$ , il reste du sulfocyanure d'ammonium;



Mais, si l'on enlève 2 équivalents d'hydrogène sulfuré,  $\text{H}^2\text{S}^2$ , il reste du cyanate d'ammoniaque, ou de l'urée,



(1) Un mélange d'acide carbonique et de vapeur de sulfure de carbone est ramené presque instantanément à l'état liquide par la potasse: l'acide carbonique étant absorbé et le sulfure de carbone se liquéfiant, par suite de la disparition du gaz qui le maintenait à l'état de vapeur. Mais, si l'on introduit alors, dans le tube gradué où l'absorption s'est faite, un volume d'air connu, on voit aussitôt ce volume augmenter dans une proportion considérable, par suite d'une

J'ai cherché à réaliser ces deux réactions.

Il est facile d'obtenir le premier changement. Il suffit, en effet, de dissoudre dans l'eau le carbamate oxysulfuré et de le maintenir à 100°, dans un vase scellé, pour obtenir du sulfocyanure.

Pour réaliser le second changement, j'ai maintenu la dissolution du sel en contact avec du carbonate de plomb, à une très-douce chaleur. Il s'est formé très-rapidement du sulfure de plomb. La liqueur, traitée ensuite par l'hydrogène sulfuré, a été évaporée au bain-marie. Le résidu repris par l'alcool absolu et évaporé de nouveau, j'ai obtenu alors les réactions de l'urée, au moyen de l'acide nitrique, de l'acide oxalique, du nitrate mercurique pur ou additionné de chlorure de sodium, du chlorure mercurique additionné de potasse, etc. La proportion d'urée ainsi manifestée est très-petite.

**Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, par M. BERTHELOT.**

Par la méthode que je vais décrire, un composé organique quelconque peut être transformé dans un carbure d'hydrogène renfermant la même quantité de carbone, et le plus hydrogéné parmi ceux qui offrent cette composition. Depuis les alcools et les acides gras, jusqu'aux corps aromatiques; depuis les carbures éthyléniques, presque saturés d'hydrogène, jusqu'à leurs dérivés perchlorurés, et jusqu'aux carbures pyrogénés les plus riches en carbone, tels que la benzine, la naphthaline, l'anthracène, le bitumène; depuis les amides et les alcalis éthyliques, jusqu'au cyanogène et jusqu'aux corps azotés complexes, tels que l'indigotine et l'albumine, c'est-à-dire sur près de quatre-vingts corps différents, j'ai expérimenté cette méthode, sans rencontrer d'exception. Elle s'applique même aux matières noires, telles que l'ulmine, la houille, le charbon de bois, matières que l'on est habitué à regarder comme placées en dehors du domaine des réactions régulières : c'est cette extension illimitée qui m'a paru justifier le nom de *méthode universelle*.

Les résultats que je viens d'annoncer peuvent être réalisés par un seul et même procédé : ce procédé consiste à chauffer le composé organique à 275°, dans un tube scellé, pendant dix heures, avec un grand excès d'acide iodhydrique. L'acide doit être employé à l'état de solution aqueuse saturée à froid et dont la densité soit double de celle de

nouvelle vaporisation du sulfure de carbone. L'oxysulfure de carbone ne présente rien de semblable.



*l'eau*. J'évalue à une centaine d'atmosphères la pression développée dans ces circonstances. L'excès du réactif, sur le poids nécessaire pour produire la réaction théorique, est d'autant plus grand que le composé organique est plus pauvre en hydrogène. Ainsi 20 à 30 parties d'hydracide suffisent pour réduire complètement 1 partie d'un alcool ou d'un acide gras, tandis que les corps aromatiques exigent 80 à 100 fois leur poids du réactif, l'indigotine et les matières charbonneuses encore davantage.

Le pouvoir réducteur extraordinaire que l'acide iodhydrique exerce dans ces circonstances s'explique, parce que cet hydracide, en solution aqueuse, commence à se résoudre en iode et hydrogène à 275°, et même au-dessous (1).

En présence des matières organiques, la même décomposition se produit : la plus grande portion de l'hydrogène qui en résulte se porte sur les principes organiques, tandis qu'une autre portion de ce même hydrogène devient libre. Cette dernière portion varie beaucoup, suivant les corps mis en présence de l'acide iodhydrique, toutes choses égales d'ailleurs. Les plus grandes quantités d'hydrogène libre que j'aie observées, l'ont été dans la réduction des matières ulmiques et des carbures pyrogénés très-riches en carbone. Ce sont là, pour le dire en passant, des faits très-importants pour la théorie de la dissociation.

Je rappellerai que la méthode exposée dans ce mémoire dérive des procédés à l'aide desquels, en 1855 et 1857, j'ai réussi à changer, d'une part, les bromures d'éthylène, de propylène, etc., en hydrures correspondants (2), et, d'autre part, la glycérine, alcool triatomique, en alcool monoatomique et en carbure d'hydrogène (3). Elle rappelle également le procédé classique par lequel M. Lautemann (1860) transforme en général les acides à fonction mixte, tels que l'acide lactique, en acides à fonction simple moins oxygénés, tels que l'acide propionique. Mais la méthode que je décris aujourd'hui donne lieu à des effets infiniment plus intenses et plus généraux que toutes celles qui ont été décrites jusqu'à présent.

(1) On trouvera quelques considérations thermochimiques relatives à cette décomposition dans le *Bulletin de la Société chimique*, janvier 1867, p. 64.

(2) Par l'action simultanée de l'eau et de l'iodure de potassium à 275 degrés. Je rappellerai également la transformation du sulfure de carbone en gaz des marais, par le gaz iodhydrique (*Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LIII, p. 142; 1858), réaction du même ordre que celles que je développe aujourd'hui.

(3) En carbure saturé, par la méthode ci-dessus, après changement préalable en trichlorhydrine; en alcool allylique, par l'iodure de phosphore.

Je me suis surtout attaché à étudier les produits extrêmes de l'hydrogénation. En diminuant la proportion de l'acide iodhydrique, sa concentration, ou la température des réactions, on doit pouvoir réaliser toutes les réductions intermédiaires : j'en citerai, en effet, divers exemples, spécialement dans l'étude de la série aromatique et des carbures complexes.

La méthode s'applique également aux composés simples et aux composés complexes, c'est-à-dire formés par l'association de deux composés plus simples et dont les résidus se manifestent dans certaines réactions.

Dans la réduction des composés simples, on observe en général des transformations extrêmement nettes ; la totalité des corps mis en expérience éprouve le changement écrit dans l'équation.

Quant aux composés complexes, soumis à l'influence réductrice, ils se dédoublent, en général, en reproduisant les deux carbures qui répondent à leurs générateurs. La même chose arrive, toutes les fois qu'un composé simple ne peut pas être porté au contact du réactif et à la température de 275°, exigée pour l'application de la méthode, sans éprouver un dédoublement préalable.

Non-seulement on réussit à saturer d'hydrogène les corps réputés les plus réfractaires, mais on tire de là, comme je viens de le dire, une méthode nouvelle et générale de dédoublement, applicable également aux composés complexes que l'on savait dédoubler par les moyens connus, tels que les éthers et les amides ordinaires, ainsi qu'aux alcalis et aux carbures d'hydrogène. La théorie des carbures complexes et celle des carbures polymères est éclairée par là d'une vive lumière, soit que le carbure se dédouble sous l'influence du réactif, soit qu'il donne naissance à un carbure unique, saturé d'hydrogène, et renfermant le carbone dans un état de condensation identique à celui du carbure complexe ou polymère : l'étude du styrolène, de l'éthylphényle, de la naphthaline, de l'anthracène, celle des dérivés polymériques de l'éthylène, du propylène, de l'amylène, du térébène, etc., fournissent à cet égard les résultats les plus catégoriques.

Jusqu'ici on n'avait guère su opérer de semblables dédoublements que par les procédés d'oxydation. Mais les dédoublements opérés par réduction sont plus nets et plus simples, comme il était facile de le prévoir. En effet, les corps oxydants attaquent à la fin le carbone et l'hydrogène et donnent lieu, en vertu de l'attaque du carbone, à des destructions plus compliquées que celles qui résulteraient d'un dédoublement régulier. Au contraire, les agents hydrogénants sont sans

action directe sur le carboné. Les résultats que l'on peut obtenir par la nouvelle méthode, dans les études analytiques relatives à la constitution des matières organiques, sont à peu près illimités; car il n'est presque aucun problème général de chimie organique qui ne puisse attendre de cette méthode, soit des solutions inespérées, soit tout au moins une lumière inattendue.

Je partagerai l'exposition de mes expériences en cinq parties distinctes, savoir :

1<sup>re</sup> Série des corps gras proprement dits; 2<sup>o</sup> série aromatique; 3<sup>o</sup> corps azotés; 4<sup>o</sup> matières charbonneuses; 5<sup>o</sup> carbures d'hydrogène complexes et polymères (1).

#### 1<sup>re</sup> PARTIE. — SÉRIE DES CORPS GRAS PROPREMENT DITS (2).

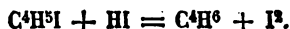
Je comprends dans cette série les carbures homologues du formène, de l'éthylène, de l'acétylène, ainsi que les alcools, les éthers, les aldéhydes et les acides qui en dérivent.

##### I. Carbures d'hydrogène.

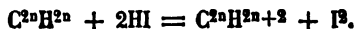
1. *Carbures éthyléniques*,  $C^{2n}H^{2n}$ . — Ces carbures sont changés d'abord, soit à froid, soit plus rapidement à 100°, en éthers iodhydriques, conformément à une méthode générale que j'ai découverte et qui a reçu depuis bien des applications. Soit l'éthylène, par exemple,



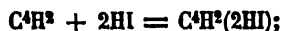
les éthers iodhydriques sont ensuite changés en hydrures, c'est-à-dire en carbures forméniques. Soit l'éther iodhydrique ordinaire,



La réaction totale est donc la suivante :



2. *Carbures acétyléniques*,  $C^{2n}H^{2n-2}$ . — Ces carbures sont changés d'abord en iodhydrates : soit l'acétylène



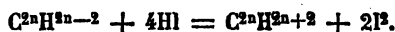
(1) Un bref résumé de ces expériences a été publié dans les *Comptes Rendus* de 1867. — J'ai donné des détails plus étendus sur les carbures polymères dans le *Journal de pharmacie*, 5<sup>e</sup> série, t. vi, p. 28.

(2) J'ai publié une première Note sur la réduction de cette série dans le *Bulletin de la Société chimique*, t. vii, 1867. Je me bornerai à résumer ici les faits que j'ai déjà publiés, en revenant seulement avec détail sur mes nouvelles observations.

puis l'iodhydrate se change en hydrure (carbure forménique),



La réaction totale est donc la suivante :

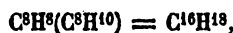


3. *Carbures forméniques*,  $C^{2n}H^{2n+2}$ . — Ces carbures, étant saturés d'hydrogène, ne sont pas modifiés par l'hydracide, ce que j'ai vérifié sur les 2<sup>e</sup>, 5<sup>e</sup>, 6<sup>e</sup> et 10<sup>e</sup> termes de la série.

Cette résistance s'observe également sur les carbures des pétroles et sur les prétendus radicaux, isomères ou identiques avec les carbures forméniques. Par exemple, l'hydrure d'éthylène,  $C^4H^6$  (préparé au moyen de l'éther iodhydrique et de l'acide iodhydrique), et l'hydrure d'amylène,  $C^{10}H^{12}$  (extrait des pétroles), résistent parfaitement.

Le méthyle (préparé par l'électrolyse des acétates) n'est pas davantage attaqué : on sait du reste que ce corps paraît être identique avec l'hydrure d'éthylène.

Le butyle



carbure isomère avec l'hydrure d'octylène et qui se produit dans l'électrolyse des valérianates, a résisté de même à l'acide iodhydrique à 280°.

J'ai fait la même observation sur l'hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ , préparé par l'hydrogénation de la benzine, carbure qui semble identique avec l'hydrure d'hexylène extrait des pétroles.

Enfin, je n'ai observé aucune transformation du carbure, en faisant réagir l'acide iodhydrique sur l'hydrure de décylène,  $C^{20}H^{22}$ , préparé au moyen de la naphtaline, bien que ce carbure saturé soit probablement un hydrure de diéthylhexylène,



distinct de l'hydrure de décylène normal.

Ces faits démontrent que les carbures saturés, quelle qu'en soit la constitution intime, résistent à l'acide iodhydrique. Je montrerai plus loin qu'il en est tout autrement des carbures non saturés.

## II. Alcools.

L'acide iodhydrique change d'abord les alcools, comme on le sait, en éthers iodhydriques, transformables ultérieurement en carbures forméniques, ainsi que je viens de l'établir. Ainsi se comportent :

1° Les *alcools monoatomiques*, d'après la réaction totale suivante, que j'ai réalisée sur l'alcool ordinaire :



2° Les *alcools polyatomiques* (avec réductions intermédiaires), d'après la réaction totale suivante, que j'ai réalisée expérimentalement sur la glycérine :

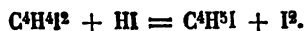


Il est facile d'observer toute une série de réactions successives dans ces expériences, comme je l'ai annoncé en débutant.

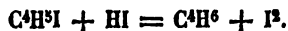
Par exemple, le glycol, traité par l'acide iodhydrique, fournira d'abord de l'iodure d'éthylène, conformément à une observation de M. Wurtz :



Puis l'iodure d'éthylène se change en éther iodhydrique, comme je l'ai reconnu :



Enfin l'éther iodhydrique devient à son tour de l'hydrure d'éthylène :



### III. Ethers. — IV. Aldéhydes. — V. Acides.

Ce serait ici le lieu de rappeler mes expériences sur la réduction des éthers, des aldéhydes et des acides. Mais je crois suffisant de renvoyer au Mémoire que j'ai publié en janvier 1867 dans le *Bulletin de la Société* (t. VII), me bornant à reproduire ici la liste suivante des réactions que j'ai étudiées, chacune individuellement.

#### Ethers et analogues.

|                                |                                     |                   |                          |
|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------|
| Ether iodhydrique,             | $\text{C}^4\text{H}^5\text{I}$ ,    | changé en hydrure | $\text{C}^4\text{H}^6$ , |
| Ether allyliodhydrique,        | $\text{C}^6\text{H}^5\text{I}$ ,    | —                 | $\text{C}^6\text{H}^6$ , |
| Iodure d'éthylène,             | $\text{C}^4\text{H}^4\text{I}^2$ ,  | }                 | $\text{C}^4\text{H}^6$ , |
| Bromure d'éthylène,            | $\text{C}^4\text{H}^4\text{Br}^2$ , |                   |                          |
| Chlorure d'éthylène,           | $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$ , |                   |                          |
| Chlorure d'éthylène perchloré, | $\text{C}^4\text{Cl}^6$ ,           | —                 | $\text{C}^4\text{H}^6$ . |

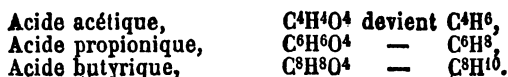
Ethers d'oxacides, dédoublés en deux carbures, correspondant à l'acide et à l'alcool.

#### Aldéhydes.

|           |                                    |                   |                          |
|-----------|------------------------------------|-------------------|--------------------------|
| Aldéhyde, | $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$ , | changé en hydrure | $\text{C}^4\text{H}^6$ , |
| Acétone,  | $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^3$ , | —                 | $\text{C}^6\text{H}^8$ . |

*Acides.*

1° Les *acides monobasiques* ou acides gras proprement dits,  $C^{2n}H^{2n}O^4$ , sont changés en hydrures par la substitution de l'hydrogène à un volume égal d'oxygène.



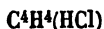
Cette réaction permet de changer d'une manière générale et nette un carbure forménique,  $C^{2n}H^{2n+2}$ , dans son homologue supérieur



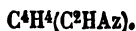
Par exemple, l'hydrure d'éthylène :



traité par le chlore, fournit un éther chlorhydrique,



transformable au moyen du cyanure de potassium en éther cyanhydrique ordinaire,



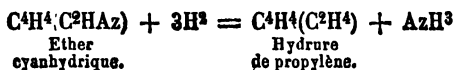
Or ce dernier peut être changé par les alcalis en acide propionique,



et consécutivement en hydrure de propylène,



Je me suis assuré qu'il suffit même de traiter directement l'éther cyanhydrique ordinaire par l'acide iodhydrique, pour le changer entièrement et dans une seule expérience en hydrure de propylène :



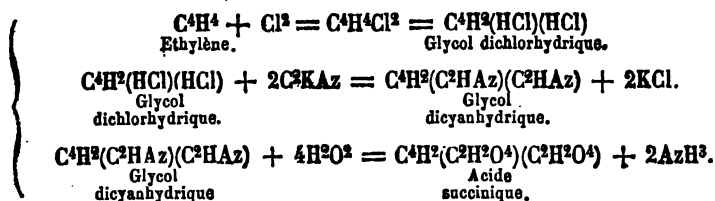
Cette réaction est précisément la même que celle qui transforme directement l'acide cyanhydrique,  $C^2HAz$ , en formène,  $C^2H^4$ , dans des conditions spéciales que j'exposerai plus loin.

En résumé, voilà une méthode générale pour passer d'un carbure forménique libre,  $C^{2n}H^{2n+2}$ , à son homologue supérieur  $C^{2n+2}H^{2n+4}$ , par une chaîne régulière de réactions, fondées seulement sur la préparation de deux corps intermédiaires, savoir : un éther chlorhydrique et un éther cyanhydrique.

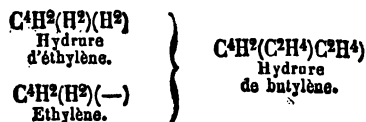
2° Les *acides bibasiques*,  $C^{2n}H^{2n-2}O^6$ , sont également changés en hy-

drures, pourvu qu'ils puissent être portés, sans décomposition (1), à 275 degrés au contact de l'hydracide. Ainsi l'acide succinique,  $C^2H^2O_4$ , fournit l'hydrure de butylène,  $C^4H^{10}$ .

Or, l'acide succinique est un dérivé régulier de l'éthylène, par l'intermédiaire du glycol dicyanhydrique (2) :



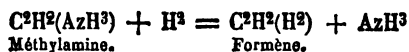
on voit donc que l'éthylène,  $C^2H^4$ , et l'hydrure d'éthylène,  $C^2H^2$ , peuvent être changés méthodiquement en hydrure de butylène :



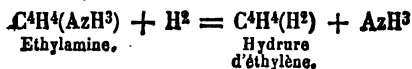
C'est une méthode pour opérer la transformation méthodique des carbures  $C^{2n}H^{2n}$  et  $C^{2n}H^{2n+2}$  en carbures  $C^{2n+4}H^{2n+6}$ .

#### VI. Alcalis.

Pour compléter l'exposition de ces résultats, il suffira de citer la transformation non moins nette des alcalis éthyliques en carbures forméniques, par exemple celle de la méthylamine,  $C^2H^3Az$ , en formène,  $C^2H^4$  :



et celle de l'éthylamine,  $C^4H^7Az$ , en hydrure d'éthylène,  $C^4H^6$ .



C'est donc là une nouvelle méthode générale pour dédoubler les alcalis organiques et régénérer à la fois l'ammoniaque qu'elle renferme et le carbure générateur. Plus nette et plus facile à réaliser que les méthodes d'oxydation, seules connues jusqu'ici, la nouvelle mé-

(1) On trouvera dans le *Bulletin*, t. VII, p. 63, des observations spéciales sur l'acide oxalique et l'acide malonique.

(2) Réaction de M. Maxwell Simpson.

thode me paraît destinée aux applications les plus étendues et les plus fécondes dans l'étude de la constitution des alcalis naturels.

Les résultats que je viens d'exposer sont surtout relatifs à la série des corps gras, c'est-à-dire des composés saturés, incapables de s'unir par addition directe avec l'hydrogène, le chlore, etc. Mais cette limite n'arrête pas les applications de la méthode universelle de réduction que j'ai découverte. Seulement, dans l'étude des autres séries, les résultats sont bien plus variés, parce que l'on observe à la fois la substitution directe de l'hydrogène à l'oxygène, au chlore et autres éléments analogues, et la fixation ultérieure ou simultanée de ce même hydrogène sur le composé organique, pour transformer ce dernier en un carbure saturé.

Exposons les résultats observés, en commençant par la série aromatique.

## 2<sup>e</sup> PARTIE. — SÉRIE AROMATIQUE.

Je désigne sous le nom de série aromatique la benzine, ses dérivés chlorés, le phénol, l'aniline, les carbures homologues de la benzine et leurs dérivés, tels que l'acide benzoïque, l'essence d'amandes amères, etc. J'ai étudié la réaction de l'acide iodhydrique sur toutes ces substances. Commençons par la benzine, ce qui nous fournira l'occasion d'exposer avec détail les procédés mis en œuvre.

### A. Famille benzénique.

Je comprends par là la benzine, le phénol, l'aniline, ainsi que leurs dérivés chlorés et autres.

#### I. Benzine, $C_6H_6$ .

La benzine est, comme on sait, la clef de voûte de l'édifice aromatique. Aussi ai-je étudié l'action de l'acide iodhydrique sur ce carbure avec un soin particulier. Trois systèmes de conditions peuvent être observés dans cette réaction :

1<sup>o</sup> L'hydracide possède une densité inférieure à 1,7 ; ou bien il est employé à une température moindre que 250° : l'action est nulle, ce qui me dispense d'insister.

2<sup>o</sup> L'hydracide possède une densité égale à 2,0 ; il est employé à 275° ; son poids ne dépasse pas 20 ou 30 fois celui de la benzine.

3<sup>o</sup> Dans les mêmes conditions de densité et de température, le poids de l'hydracide est égal à 60 ou 100 fois celui de la benzine, et de plus l'action est prolongée pendant 24 heures au moins.



1° *Réaction d'un excès d'hydracide.* J'examinerai d'abord le dernier système de conditions, le seul qui donne lieu à une réduction complète et régulière. En effet, la benzine, chauffée à 280° pendant 24 heures avec 80 fois son poids d'une solution aqueuse saturée à froid d'acide iodhydrique, se change à peu près entièrement en hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ , en fixant 4 fois son volume d'hydrogène :



Le nouveau carbure formé par la benzine est un corps unique et défini : il bout à 69°, et offre toutes les propriétés et la composition de l'hydrure d'hexylène extrait des pétroles. Il est de même inaltérable à froid par le brome, qui le dissout sans l'attaquer; inaltérable par l'acide sulfurique fumant même chauffé, par l'acide nitrique fumant, ainsi que par le mélange de ces deux acides, etc.

En même temps que l'hydrure d'hexylène, il se forme une trace d'hydrure de propylène. La proportion de ce gaz varie un peu : je l'ai trouvée comprise entre le tiers et la moitié du volume total du gaz formé dans la réaction et qui se dégage au moment de l'ouverture des tubes. Ce gaz résulte de la réaction suivante :



laquelle s'exerce surtout en présence d'une moindre quantité d'acide iodhydrique, comme il sera dit tout à l'heure. Il est d'ailleurs produit directement aux dépens de la benzine. Car l'hydrure d'hexylène, une fois formé, n'est plus attaqué à 280° par l'acide iodhydrique, comme je m'en suis assuré sur un échantillon préparé avec la benzine.

Donnons maintenant quelques détails sur les expériences dont nous venons de signaler les résultats.

Pour pouvoir analyser les gaz de la réaction, on remplit à l'avance les tubes d'acide carbonique, avant d'y introduire l'acide iodhydrique et la benzine; on y verse ensuite les liquides, puis on effile le col de l'entonnoir qui termine le tube, de façon à former une pointe très-fine et très-courte en même temps. On chauffe à 275° avec les précautions ordinaires. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir le tube, puis on l'introduit dans un mélange réfrigérant, afin de diminuer autant que possible la tension de la vapeur du carbure liquide. On saisit alors le tube, et on l'introduit rapidement dans une éprouvette pleine de mercure et placée sur la cuve; un léger choc, ménagé avec prudence, rompt la pointe très-effilée du tube contre la paroi supérieure de l'éprouvette. Les gaz se dégagent régulièrement et sans projection, quand cette manipulation est adroitement effectuée.

On retire ensuite le tube sans le renverser ; on élargit un peu l'ouverture, sans cependant rendre son diamètre supérieur à quelques millimètres ; on y verse un volume d'eau mesuré à l'aide d'une burette graduée, de façon à déterminer le volume de gaz qu'il contient encore. A ce moment, on décante à l'aide d'un tube effilé le carbure liquide qui surnage (hydrure d'hexylène), ce qui s'exécute avec une précision plus grande que l'on ne serait porté à le croire à première vue, et on introduit aussitôt ce carbure dans un petit flacon, pour le réunir avec les produits semblables fournis par la série des autres tubes dans lesquels on a effectué la même réaction.

Ce carbure, après avoir été agité avec une solution d'acide sulfureux pour enlever une trace d'iode, puis distillé, constitue l'hydrure d'hexylène pur.

Cependant, avant de procéder à la purification du carbure, on dose l'iode mis à nu dans la réaction. A cet effet, on verse dans une grande quantité d'eau le contenu du tube, c'est-à-dire l'acide iodhydrique en partie décomposé, on rince le tube à plusieurs reprises à l'eau distillée, et l'on titre aussitôt la liqueur, au moyen d'une solution étendue d'acide sulfureux : je reviendrai tout à l'heure sur la proportion d'iode que l'on trouve dans ces dosages.

Quant au gaz recueilli sur le mercure, dès qu'il est isolé, on y introduit un fragment de potasse et quelques gouttes d'eau pure, pour enlever l'acide carbonique et les vapeurs d'acide iodhydrique ; puis on le mesure et on le soumet à l'analyse. D'une part on le brûle dans l'eudiomètre ; ce qui fournit les données d'un calcul rigoureux, pourvu que la composition qualitative du mélange soit connue. D'autre part et afin d'établir cette composition, on isole en nature les divers gaz produits dans la réaction, c'est-à-dire l'hydrure de propylène et l'hydrogène. A cet effet, après avoir constaté que le mélange gazeux ne cède rien ni au brome ni à l'acide sulfurique concentré, on l'agite avec son volume d'alcool absolu, préalablement bouilli et refroidi sous une couche de mercure ; ce dissolvant agit surtout sur les carbures d'hydrogène et spécialement sur les carbures condensés, qu'il partage avec l'espace vide de l'éprouvette, conformément aux lois connues de la solubilité des gaz. On mesure les volumes et on sépare le dissolvant du gaz non dissous, à l'aide de la pipette Doyère. Puis on ajoute au dissolvant son volume d'eau pure et purgée d'air ; une grande partie du carbure dissous se dégage aussitôt sous forme gazeuse et dans un état presque complet de pureté.

C'est ce carbure dont on étudie les propriétés et la solubilité dans

l'alcool absolu. Surtout on détermine sur le gaz pur sa composition eudiométrique. Dans le cas qui nous occupe, celle ci répond exactement à l'hydrure de propylène, car un volume de ce gaz a produit trois fois son volume d'acide carbonique, en absorbant cinq fois son volume d'oxygène. De plus, l'alcool absolu dissout six fois son volume dudit hydrure de propylène : c'est la même solubilité que celle de l'hydrure de propylène préparé soit avec l'acétone, soit avec l'éther cyanhydrique.

Comme contrôle, on traite à deux ou trois reprises successives le résidu gazeux non dissous par l'alcool dans le premier traitement, par son volume d'alcool absolu; on purifie le gaz restant par l'acide sulfurique, puis on le soumet à l'analyse eudiométrique. Dans le cas présent, il ne reste que de l'hydrogène (1).

La marche que je viens de décrire pour analyser les gaz de la réaction est indispensable, toutes les fois que l'on veut établir avec rigueur la nature réelle des gaz produits. En effet, un mélange d'hydruure de propylène et d'hydrogène peut fournir exactement les mêmes résultats eudiométriques que l'hydruure d'éthylène (2). Aussi est-il nécessaire d'isoler en nature l'hydruure de propylène, afin d'en déterminer la composition par l'analyse eudiométrique.

Telle est la marche que j'ai suivie dans l'étude de la réaction de l'acide iodhydrique sur la benzine. Voici quelques chiffres empruntés à l'une de mes expériences :

0<sup>cc</sup>.44 de benzine et 25 centimètres d'une solution saturée d'acide iodhydrique (densité : 2,0) ont été introduits dans un tube très-résistant et chauffés à 280°, pendant 24 heures. Au bout de ce temps, on a ouvert le tube. Le volume total des gaz produits dans la réaction était égal à 55 centimètres cubes (à 0°, et 0<sup>mm</sup>760) ; celui de l'hydruure d'hexylène liquide recueilli était de 0<sup>cc</sup>.7 environ.

|                                                                                                                                                                                                   |                                                    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Le gaz renfermait : hydrure de propylène<br>hydrogène                                                                                                                                             | 20 <sup>cc.</sup><br><hr/> 35 <sup>cc.</sup>       |
| Total.                                                                                                                                                                                            | <hr/> 55 <sup>cc.</sup>                            |
| Le poids de l'iode mis en liberté a été trouvé                                                                                                                                                    | 68 <sup>r.</sup> ,10                               |
| <br>Or, la transformation complète de la benzine en hydrure d'hexylène (à l'exception du poids qui répond aux 20 <sup>cc.</sup> d'hydrure de propylène ci-dessus) répond à un poids d'iode égal à |                                                    |
| Les 20 <sup>cc.</sup> d'hydrure de propylène à                                                                                                                                                    | 58 <sup>r.</sup> ,30                               |
| Les 35 <sup>cc.</sup> d'hydrogène libre, à                                                                                                                                                        | <hr/> 08 <sup>r.</sup> ,56<br>08 <sup>r.</sup> ,40 |
| Poids total de l'iode calculé                                                                                                                                                                     | <hr/> 68 <sup>r.</sup> ,26                         |

(1) Voir *Bulletin de la Soc. chim.*, t. VII, p. 60 (1867).

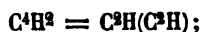
(2)  $2\text{C}^6\text{H}^8 + \text{H}^2$  équivaut à  $3\text{C}^6\text{H}^6$ .

Il résulte de ces observations que la benzine peut être saturée d'hydrogène et changée directement en carbure forménique par l'action de l'acide iodhydrique. C'est là un résultat d'une haute importance; car il établit le passage direct entre la série des corps aromatiques et la série des corps gras.

Pour concevoir le mécanisme qui préside à ce passage, il est nécessaire de se reporter à la synthèse de la benzine par la condensation de l'acétylène,



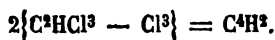
Mais l'acétylène lui-même représente un résidu forménique doublé,



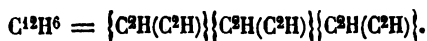
car j'ai établi qu'il peut être obtenu soit par l'action directe de la chaleur sur le formène,



soit en décomposant le chloroforme par le cuivre métallique, au rouge sombre,



La benzine résulte donc, en définitive, du résidu forménique  $C^2H$ , doublé d'abord sous forme d'acétylène, puis triplé par condensation polymérique,



Cette filiation peut même être établie directement, en décomposant le formène tribromé par le cuivre au rouge sombre, ce qui donne lieu à une certaine quantité de benzine.

Cela étant posé, si nous saturons la benzine d'hydrogène, tous les résidus forméniques inscrits dans la formule précédente se complèteront en donnant naissance à l'hydrure d'hexylène,



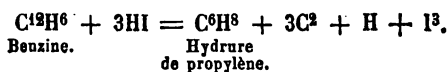
C'est en effet ce que l'expérience confirme.

## 2° Action d'une quantité insuffisante d'acide iodhydrique.

Lorsqu'on fait agir sur la benzine une proportion d'acide iodhydrique notablement inférieure à celle qui a été signalée plus haut, c'est-à-dire à 80 parties d'hydracide pour 1 partie de carbure en poids, les résultats changent de caractère. La nature des produits est modifiée, et une proportion plus ou moins notable de benzine échappe à la réaction. Il en est de même lorsque l'acide iodhydrique est plus étendu ou déjà chargé d'iode libre. Pour peu que sa densité s'abaisse à 1,7,

toute réaction notable cesse de se manifester. En étudiant successivement l'influence exercée sur la benzine par diverses proportions d'hydracide, j'ai observé des résultats très-nets lorsque le poids de l'hydracide s'élève seulement à 20 fois celui de la benzine.

Dans cette circonstance et à 280°, il se forme une matière charbonneuse, et une quantité considérable de gaz prend naissance. Suivant la durée et la température de la réaction, la benzine peut être complètement détruite, ou subsister en partie avec sa composition et ses propriétés normales. Dans tous les cas, la portion détruite donne naissance à de l'hydrure de propylène,  $C^3H^3$ , et à du charbon, d'après l'équation suivante, vérifiée par la pesée rigoureuse de tous les corps qu'y figurent, comme on le prouvera tout à l'heure :



Cette réaction s'effectue en chauffant à 280°, dans un tube scellé, 1 partie de benzine avec 15 ou 20 parties d'acide iodhydrique. On doit maintenir la température pendant 24 heures au moins.

A de légères variations dans la proportion ou le degré de l'acide, ou bien encore dans la durée de la réaction, répondent des variations assez considérables dans l'intensité de ladite réaction. Tantôt la benzine est détruite complètement et l'équation posée plus haut est vérifiée sans réserve (je citerai tout à l'heure les nombres d'une expérience de ce genre); tantôt, au contraire, la réaction est incomplète et il subsiste une portion de benzine plus ou moins notable. Mais, dans tous les cas, la portion détruite se décompose d'après l'équation ci-dessus. Quant à la benzine qui subsiste, elle offre les caractères normaux. Entre autres propriétés, elle possède celle de se dissoudre sans résidu et sans dégagement de vapeurs nitreuses dans l'acide nitrique fumant, avec formation de nitrobenzine, pourvu que l'on évite toute élévation notable de température; c'est là une réaction spécifique qui établit l'absence des carbures plus hydrogénés que la benzine. En effet, les carbures forméniques,  $C^{2n}H^{2n+2}$ , sont insolubles dans l'acide nitrique fumant : au contraire, les carbures éthyléniques,  $C^{2n}H^{2n}$ , et acétyléniques,  $C^{2n}H^{2n-2}$ , s'y dissolvent, mais en s'oxydant et avec dégagement de vapeurs nitreuses.

Si l'on augmente notablement la proportion d'hydracide, par exemple si l'on opère avec 30 ou 40 parties d'hydracide pour 1 partie de benzine, on obtient encore du charbon et de l'hydrure de propylène; mais on voit apparaître l'hydrure d'hexylène et des carbures

condensés, peu volatils, fort altérables par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique et par le brome. Ces carbures offrent des caractères analogues aux polymères de l'amylène ou de l'hexylène, lesquels se forment, comme on sait, au contact desdits carbures et de l'acide sulfurique. Ils représentent évidemment une réduction incomplète, avec formation d'un carbure éthylénique, tel que l'hexylène,  $C^{12}H^{12}$ , lesquels s'est changé aussitôt en polymères, sous les influences simultanées de l'hydracide et de l'iode libre, au contact desquels il se produit d'abord (1).

Si l'on augmente notablement la proportion de l'hydracide, toute la benzine, ou à peu près, se change en hydrure d'hexylène, comme il a été dit précédemment.

Je donnerai ici les nombres d'une expérience dans laquelle la destruction de la benzine a été complète, sans qu'il se soit formé d'hydrure d'hexylène.

0<sup>sr</sup>,6 de benzine ont été chauffés à 275° dans un tube, avec 15 centimètres cubes d'acide iodhydrique en solution aqueuse saturée. A la fin de la réaction, il n'existait plus de carbure liquide dans le tube. On l'a ouvert avec les précautions décrites à la page 17. Le gaz a été mesuré : il occupait 255<sup>cc</sup> (à 0° et 0<sup>m</sup>760). On l'a analysé par les méthodes décrites à la page 18. On a trouvé qu'il était formé par un mélange exact de deux volumes d'hydrure de propylène et d'un volume d'hydrogène.

|                                                        |                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| Ce gaz contenait donc : hydrure de propylène, $C^3H^8$ | 170 <sup>cc</sup> . |
| hydrogène, $H^2$                                       | 85 <sup>cc</sup> .  |

Le poids de l'iode libre renfermé dans la liqueur a été titré par l'acide sulfureux et trouvé égal à 2<sup>gr</sup>,90; il faut ajouter à ce chiffre environ 0<sup>gr</sup>,20 d'iode comme il va être dit, ce qui fait en tout : Iode libre, 3<sup>gr</sup>,10.

En effet le tube renfermait une matière charbonneuse, laquelle a été d'abord lavée à l'eau, puis séchée sur l'acide sulfurique. Elle pesait alors 0<sup>gr</sup>,470; mais elle contenait encore une grande quantité d'iode (environ 0<sup>gr</sup>,200) libre, ou dans un état très-voisin de la liberté. Je reviendrai tout à l'heure sur ce fait. Pour éliminer l'iode, j'ai cru devoir chauffer légèrement dans une capsule la matière charbonneuse, sans cependant la faire rougir, mais jusqu'à ce que tout l'iode eût disparu. Après cette opération, son poids était réduit à 0<sup>gr</sup>,270.

(1) Sur l'influence modificatrice que l'iode exerce à l'égard des carbures d'hydrogène, voir mes expériences sur le styrolène (*Bulletin*, t. VI, p. 294, 1866), et sur l'acénaphène (*Bulletin*, t. VIII, p. 252, 1867).

Tels sont les nombres trouvés par expérience. Or, d'après l'équation :



|                                | Calculé.             | Trouvé.              |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|
| on aurait dû obtenir : benzine | 0 <sup>gr</sup> ,600 | 0 <sup>gr</sup> ,600 |
| hydrure de propylène           | 180 <sup>cc</sup> .  | 170 <sup>cc</sup> .  |
| hydrogène                      | 90 <sup>cc</sup> .   | 85 <sup>cc</sup> .   |
| iode libre                     | 2 <sup>gr</sup> ,93  | 3 <sup>gr</sup> ,10  |
| charbon                        | 0 <sup>gr</sup> ,277 | 0 <sup>gr</sup> ,270 |

Ces résultats sont aussi approchés qu'on peut l'espérer dans une expérience de ce genre. Ils ont été vérifiés par deux autres essais, dans lesquels on a pesé également les gaz, le charbon et l'iode, mais non la benzine, parce que la destruction de ce carbure n'était pas aussi complète que dans l'expérience citée plus haut. On s'est donc borné à déterminer les rapports entre les poids des quatre produits de la réaction : ces rapports ont confirmé l'équation précédente.

La formation de l'hydrure de propylène a été contrôlée spécialement dans ces expériences. A cet effet, on a dû prendre des précautions particulières pour éliminer la vapeur de la benzine. On y est parvenu en introduisant une partie du gaz dans un petit flacon très-exactement rempli; puis on y a versé quelques gouttes d'acide nitrique fumant; on a fermé aussitôt. La vapeur de benzine a été absorbée complètement. On a rouvert sur l'eau après quelques minutes, on a transvasé le gaz sur le mercure et on l'a traité par l'alcool absolu, de façon à dissoudre une portion de l'hydrure de propylène, laquelle a été dégagée ensuite et analysée à l'état pur.

Les faits que je viens d'exposer méritent d'être discutés en détail, à cause de l'importance de la benzine, et aussi parce que des faits analogues se retrouvent dans la décomposition de la plupart des corps de la série aromatique par une quantité insuffisante d'acide iodhydrique. Nous nous attacherons surtout à deux points, savoir :

1° La production de la matière charbonneuse, phénomène singulier que l'on observe dans la plupart des réductions incomplètes des corps peu hydrogénés.

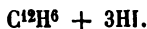
2° La formation de l'hydrure de propylène et les relations que ce carbure présente avec la constitution de la benzine.

1° *Matière charbonneuse.* J'ai désigné plus haut cette substance sous le nom de charbon et je l'ai inscrite comme du carbone dans l'équation représentative de la réaction. Cependant la substance brute, qui est formée dans la réaction de 20 à 30 parties d'acide iodhydrique sur la benzine, renferme 40 centièmes d'iode environ et une trace de matière extractive, soluble dans l'éther. Mais l'iode ne paraît pas s'y trouver

dans un état de combinaison véritable. Je crois pouvoir l'affirmer d'après la contre-épreuve suivante, laquelle montre que l'état de l'acide de la matière charbonneuse est à peu près le même que celui qu'il possède dans un morceau de charbon de bois bien mouillé avec le même acide iodhydrique ioduré, au sein duquel plongeait la substance précédente dans mes expériences. En effet, si on enlève le morceau de charbon de bois, au bout d'une heure ou deux d'imbibition dans un tel acide, si on le lave avec de l'eau, et si on le sèche à froid sur l'acide sulfurique, en opérant ensuite de la même manière que ci-dessus, on trouve que ce charbon retient 30 à 40 centièmes d'iode, que les dissolvants enlèvent difficilement. Mais en chauffant légèrement, dans une capsule, le morceau de charbon de bois, l'iode se volatilise et le charbon reste. La matière charbonneuse formée aux dépens de la benzine se comporte précisément de la même manière, si ce n'est qu'elle dégage quelques traces de produits hydrogénés vers la fin de la calcination : le nom de charbon lui convient donc parfaitement.

Une fois formée, et soit avant, soit après calcination, elle peut être chauffée de nouveau avec l'acide iodhydrique à 280°, sans être attaquée d'une manière sensible. Elle résiste mieux à cet agent que le charbon de bois légèrement calciné.

En réalité, la matière charbonneuse dérivée de la benzine me paraît représenter la limite d'une série de condensations avec perte graduelle d'hydrogène, opérées aux dépens de la benzine et sous l'influence de l'iode. C'est là, du reste, une manière de voir que j'ai déjà appliquée aux divers charbons qui résultent de la destruction des matières organiques (1). Pour mieux concevoir la formation du charbon aux dépens de la benzine, il suffira de remarquer que le système réagissant, d'après l'équation de la page 23, est le suivant :



Ce système représente un iodhydrate correspondant au chlorure de Mitscherlich,



Quoique je n'aie point réussi à manifester l'existence, même temporaire, d'un tel iodhydrate, je pense cependant que la réaction se rattache à sa formation virtuelle, c'est-à-dire qu'elle est déterminée par les mêmes forces qui seraient mises en jeu dans la combinaison de

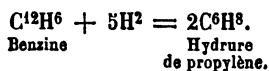
(1) Sur le charbon envisagé comme la limite des condensations polymériques des carbures d'hydrogène et des autres composés organiques. Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 285 (1866).



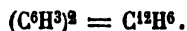
l'acide iodhydrique et de la benzine. Si un tel composé ne peut pas subsister, c'est sans doute parce que les composés organiques iodés ne résistent guère à l'influence d'une température de 280°. Quant au mode de partage de ses éléments, on peut faire diverses hypothèses pour expliquer les résultats obtenus. Mais elles sont trop incertaines pour nous arrêter. Il suffira de dire que, l'acide iodhydrique étant insuffisant pour saturer complètement d'hydrogène la benzine, les éléments de celle-ci se partagent en deux portions. D'une part, une moitié du carbone de la benzine passe de transformations en transformations jusqu'à ce qu'elle se trouve saturée sous la forme d'hydrure de propylène. D'autre part, les composés peu hydrogénés dans lesquels se trouve engagée l'autre moitié du carbone de la benzine, se comportent, sous l'influence de l'iode libre contenu dans les tubes, comme les carbures pauvres en hydrogène, tels que le styrolène, le fluorène, l'anthracène, l'acénaphène (1), c'est-à-dire que ces composés se changent en dérivés polymériques de plus en plus élevés : la matière carbonneuse représenterait le terme de ces condensations.

2° *Hydrure de propylène*. La formation de l'hydrure de propylène donne lieu à des considérations plus précises.

Cette formation de l'hydrure de propylène, aux dépens de la benzine, est un fait d'autant plus important que le même gaz se forme également dans la réaction d'une quantité insuffisante d'hydracides sur la plupart des corps de la série aromatique : une semblable formation se rattache évidemment à l'attaque de la benzine qui forme le noyau fondamental de la série. L'hydrure de propylène apparaît, même sans qu'il y ait formation de charbon, lorsqu'on fait agir un grand excès d'acide iodhydrique sur la benzine, comme nous l'avons signalé précédemment. Bien que dans cette circonstance la production de l'hydrure de propylène n'ait lieu qu'en faible proportion, elle n'en présente pas moins une certaine importance à cause de la simplicité de la réaction qui l'engendre, une molécule de benzine donnant naissance à deux molécules d'hydrure de propylène par une simple fixation d'hydrogène :



Ce fait tendrait à établir que la benzine dérive d'un résidu propylique doublé, tel que le résidu  $\text{C}^6\text{H}^3$  :



(1) Voir ce *Bulletin*, t. VIII, p. 252, 1867.

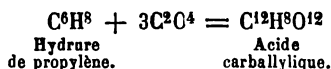
Lorsqu'on la sature d'hydrogène, les deux molécules génératrices peuvent reparaitre sous la forme d'hydrure de propylène :  $C^6H^8$ , au même titre que le phényle  $C^{10}H^{10}$  ou  $(C^{12}H^5)^2$  reproduit la benzine sous l'influence ménagée de l'acide iodhydrique; j'établirai cette dernière réaction dans la cinquième partie. Mais la reproduction de la benzine au moyen du phényle est bien plus facile que celle de l'hydrure de propylène au moyen de la benzine. En général, les deux molécules accolées,  $(C^6H^8)^2$ , demeurent soudées et se saturent d'hydrogène sans se séparer, ce qui donne naissance à l'hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ .

La réaction d'une quantité insuffisante d'hydracide agit un peu différemment : elle détermine la séparation des deux résidus propyliques, sans doute parce qu'elle agit différemment sur ces deux résidus. L'un d'eux reparait sous la forme de carbure saturé, c'est-à-dire d'hydrure de propylène; tandis que l'autre se trouve ramené, par une suite de condensations, à un état voisin de celui du charbon.

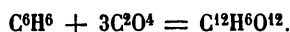
J'ai pensé qu'il serait utile de confirmer ces relations entre la benzine et la série propylique par des expériences synthétiques, et j'ai cherché à mettre à nu le résidu  $C^6H^8$ , dans l'espérance de le voir se doubler pour constituer la benzine.

*Electrolyse de l'aconitate de potasse.* Le procédé auquel j'ai eu recours a été l'électrolyse de l'aconitate de potasse. Voici les raisonnements qui m'ont conduit à cette expérience.

L'acide aconitique,  $C^{12}H^6O^{12}$ , peut être dérivé de la série propylique. En effet, l'acide aconitique engendre par hydrogénation l'acide carballylique,  $C^{12}H^8O^{12}$ , et le même acide carballylique peut être formé, d'après M. Maxwell Simpson, au moyen de la trichlorhydrine,  $C^6H^5Cl^3$ , et du cyanure de potassium. En théorie, la trichlorhydrine, et par conséquent l'acide carballylique, peuvent être regardés comme dérivés de l'hydrure de propylène,  $C^6H^8$ . L'acide carballylique résulte en principe de l'union de ce carbure et de l'acide carbonique :



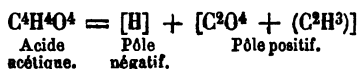
On voit dès lors comment l'acide aconitique, qui renferme 2 équivalents d'hydrogène de moins, dérive en théorie du propylène et de l'acide carbonique :



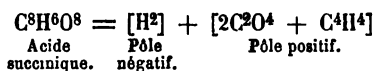
Si donc nous enlevons à l'acide aconitique 3 doubles équivalents d'acide carbonique,  $3C^2O^4$ , et 3 équivalents d'hydrogène,  $3H$ , nous devons obtenir le résidu  $C^6H^8$ ; ce résidu doit se doubler, suivant une relation

bien connue, puisqu'il renferme un nombre impair d'équivalents d'hydrogène. Or, les analogies semblaient indiquer que la double réaction désirée pourrait être produite par électrolyse.

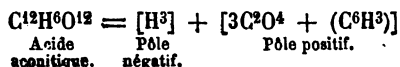
Il suffit, pour le comprendre, de jeter un coup d'œil sur les formules suivantes qui représentent l'électrolyse des acides monobasiques, d'après M. Kolbe :



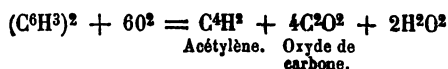
et celles des acides bibasiques, d'après M. Kekulé :



On devrait donc obtenir pour un acide tribasique :

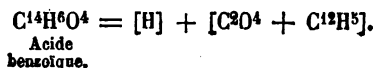


Malgré les analogies, cette espérance ne s'est point réalisée, quoique les résultats obtenus ne soient peut-être pas moins curieux que ceux que j'attendais. En effet, ayant électrolysé une solution concentrée et rendue fortement alcaline d'aconitate de potasse, je n'ai pas obtenu trace de benzine au pôle positif. Mais j'ai vu se dégager à ce pôle de l'oxygène libre, mélangé avec de l'oxyde de carbone et un peu d'acétylène. Or ces composés résultent de l'oxydation du résidu  $\text{C}^6\text{H}^3$ , comme le montre l'équation suivante :



L'acétylène qui prend ici naissance paraît donc résulter de la destruction de la benzine naissante.

J'ai vérifié cette conclusion par une autre voie, en étudiant les gaz formés dans l'électrolyse du benzoate de potasse, c'est-à-dire par l'électrolyse de l'acide qui offre avec la benzine la relation la plus régulière. *A priori*, il semble que l'électrolyse du benzoate de potasse devrait fournir le résidu  $\text{C}^{12}\text{H}^5$ , lequel en se doublant constituerait le phényle :



Mais ce résidu n'apparaît point dans l'électrolyse du benzoate de potasse, d'après les expériences de M. Bourgoin. En examinant les gaz qui se dégagent au pôle positif, j'ai reconnu qu'ils renferment, outre de

l'oxygène, de l'oxyde de carbone et de l'acétylène. Ces gaz résultent d'une action oxydante exercée sur le résidu  $C^{12}H^5$  de la benzine :

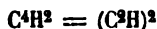


Il résulte de ces faits que le résidu benzénique  $C^{12}H^5$ , d'une part, et le résidu propylique,  $C^6H^3$ , d'autre part, peuvent être aisément changés en acétylène,  $C^4H^2$ .

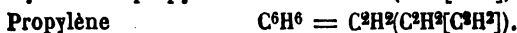
J'insiste sur ces résultats : ils montrent combien le passage est facile entre la série propylique et l'acétylène, par l'intermédiaire de la benzine. Or la benzine peut être elle-même formée synthétiquement au moyen de l'acétylène condensé :



A première vue, ces deux genres de relations, entre la benzine et l'hydrure de propylène d'une part, entre la benzine et l'acétylène d'autre part, semblent difficiles à concilier. Cependant tout s'explique, si l'on observe que l'acétylène représente un résidu forménique doublé,



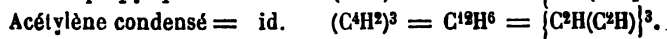
Or, la série propylique dérive de 3 molécules de formène :



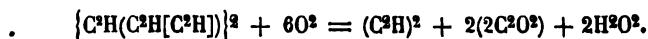
Le résidu propylique  $C^6H^3$ , que nous avons vu intervenir dans les expériences précédentes, peut donc être regardé comme formé par la juxtaposition de trois résidus forméniques,  $C^2H$ , identiques avec ceux qui concourent à constituer l'acétylène :



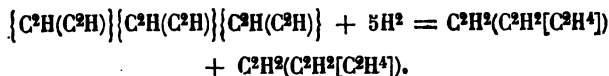
Pour exister à l'état libre, ce résidu doit se doubler, ce qui fournira le même résultat qu'une molécule d'acétylène triplée :



Disons cependant que cette duplication du résidu  $C^6H^3$  n'a pas été observée directement. Mais il est nécessaire de la faire intervenir pour expliquer soit la formation de l'acétylène dans l'électrolyse des aconitates, soit la formation de l'hydrure de propylène aux dépens de la benzine. En effet, dans l'électrolyse de l'acide aconitique, l'acétylène et l'oxyde de carbone résultent de la décomposition suivante :



La transformation de la benzine en hydrure de propylène, d'autre part, répond à l'équation suivante dans les réductions complètes :



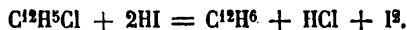
Le résidu  $C^2H$  se trouve ainsi constituer un lien commun entre les séries forménique, éthylique, propylique et benzénique. Ce sont là des faits d'une grande importance pour la théorie générale des carbures d'hydrogène.

## II. Dérivés chlorés de la benzine.

Les dérivés chlorés de la benzine échangent leur chlore contre de l'hydrogène sous l'influence de l'acide iodhydrique, au même titre que les dérivés de l'éthylène et des carbures homologues. Cette réduction peut être effectuée dans deux conditions distinctes, savoir, en présence d'un grand excès d'hydracide, ou bien en présence d'une quantité insuffisante. Je me suis attaché surtout à l'étude de cette dernière condition, afin de reproduire la benzine au moyen de ses dérivés chlorés. Ce fait étant démontré, il est évident que l'influence d'un excès d'hydracide se bornera à changer cette benzine en hydrure d'hexylène.

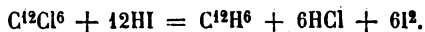
J'ai étudié la réduction des corps suivants :

*Benzine monochlorée* :  $C^{12}H^5Cl$ . — Ce composé, chauffé à  $280^\circ$  avec 10 fois son poids d'acide iodhydrique, a reproduit une grande quantité de benzine :



J'ai constaté tous les caractères de cette benzine. Cependant elle ne répondait pas à la totalité des corps mis en expérience. En effet, une portion de la benzine s'est altérée, comme dans la réaction directe de ce carbure sur une quantité d'hydracide insuffisante, c'est-à-dire avec production d'un peu de charbon et d'un mélange d'hydrogène et d'hydrure de propylène. La même observation s'applique aux réactions suivantes.

*La benzine perchlorée*,  $C^{12}Cl^6$ , a reproduit de la benzine, sous l'influence d'une quantité d'hydracide insuffisante :



J'ai constaté d'une manière rigoureuse la formation de la benzine, et ses divers caractères, y compris la production de l'aniline et la coloration de ce dernier alcali par le chlorure de chaux.

Dans cette réaction une portion de la benzine perchlorée demeure presque toujours inaltérée.

En présence de 100 parties d'hydracide, la benzine perchlorée se change entièrement en hydrure d'hexylène, comme la benzine elle-même :



Le chlorure de Julin, préparé au moyen du chloroforme, se comporte exactement comme la benzine perchlorée et reproduit, d'une part, de la benzine en nature, et d'autre part, de l'hydrure d'hexylène (1).

*Chlorure de benzine*,  $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{Cl}^6$ . J'ai également reproduit la benzine avec le chlorure de Mitscherlich, en opérant avec une proportion insuffisante d'hydracide.

Cette régénération mérite quelque attention. Il semblerait, en effet, que le chlorure de benzine devrait reproduire non la benzine, mais un hydrure de formule correspondante,  $\text{C}^{12}\text{H}^6(\text{H}^6)$ , identique ou isomère avec l'hexylène. C'est en effet ainsi que se comporte le chlorure d'éthylène  $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$ , transformable par l'acide iodhydrique en hydrure d'éthylène  $\text{C}^4\text{H}^4(\text{H}^2)$ . Le chlorure de benzine se comporte autrement, puisqu'il régénère la benzine, comme s'il perdait d'abord son chlore sans substitution. Cependant je ne pense pas que l'on puisse conclure de là que le chlorure de benzine possède une constitution essentiellement différente du chlorure d'éthylène. En effet, tout s'explique si l'on admet que le chlorure de benzine se trouve d'abord dédoublé, par la chaleur et dans les conditions de l'expérience, en benzine trichlorée et acide chlorhydrique,

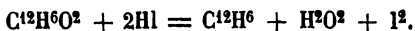


avant d'être attaqué par l'acide iodhydrique. La réaction de ce dernier s'exerce seulement sur la benzine trichlorée; et elle donne lieu au produit normal de la substitution du chlore par l'hydrogène dans ce composé, c'est-à-dire à la benzine.

### III. *Phénol*, $\text{C}^{12}\text{H}^6\text{O}^2$ .

Le phénol et l'acide iodhydrique donnent naissance à plusieurs réactions différentes, suivant les proportions relatives des deux corps.

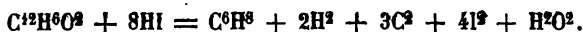
En présence d'une quantité insuffisante (10 parties) d'hydracide, on reproduit une certaine quantité de benzine :



(1) Nous publierons prochainement, M. Jungfleisch et moi, l'ensemble de nos

Du charbon et de l'hydrure de propylène prennent naissance simultanément.

Si l'on augmente un peu la proportion de l'hydracide, le phénol se réduit à peu près complètement en charbon et hydrure de propylène, comme la benzine elle-même. D'après la pesée des produits de cette réaction, elle a lieu en vertu de l'équation suivante :



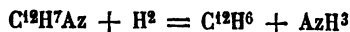
Les rapports exprimés par cette équation ont été, je le répète, déterminés par expérience.

Il me paraît certain qu'une portion de l'acide iodhydrique s'est décomposée pour son propre compte et indépendamment de celle qui a réagi sur le phénol. Cependant je n'ai pas voulu déduire la première portion, en l'évaluant comme égale à l'excès théorique (4HI). Je n'ai pas voulu le faire, parce que la proportion réelle qui agit d'abord sur le phénol est inconnue, et aussi parce que la proportion d'acide iodhydrique décomposée en formant directement de l'hydrogène libre change avec le volume de l'hydrogène déjà présent dans le tube et qui a pu être mis en liberté, en vertu de la transformation propre du principe organique. D'ailleurs, la nature même de ce principe et celle des produits de sa métamorphose influent d'une manière très-notable sur la quantité d'acide iodhydrique décomposée directement en iode d'hydrogène, à une même température et dans des conditions identiques. J'ai déjà signalé cette circonstance, fort importante pour la théorie de la dissociation (v. p. 9). En raison de ces faits, il me paraît utile de donner les équations réelles des réactions qui se sont produites dans les tubes, spécialement dans les réductions incomplètes.

Jusqu'ici j'ai signalé les produits de la réaction d'une quantité insuffisante d'hydracide sur le phénol. Si l'on augmente cette proportion on voit apparaître l'hydrure d'hexylène, précisément comme avec la benzine.

#### IV. Aniline, $C^{12}H^7Az$ .

L'aniline,  $C^{12}H^7Az$ , reproduit la benzine à 275°, sous l'influence de 20 parties d'acide iodhydrique :



On reviendra sur cette expérience dans la troisième partie.

(La suite au prochain fascicule.)

recherches comparatives sur la benzine perchlorée, la naphthaline perchlorée et le chlorure de Julin.

**Note sur le nitrate de soude ou salpêtre du Pérou,**  
par M. le doct. **THIEMCELIN.**

Le nitrate de soude, connu sous le nom de nitre du Pérou, est exploité dans la province de Tarapaca, depuis une trentaine d'années, sur une grande échelle, et des personnes se disant bien informées estiment que cette exploitation pourrait se continuer avec la même importance pendant plusieurs siècles encore.

Dans quelles conditions le nitre s'est-il formé? Sous quelles influences a-t-il pris naissance? Ces questions ont certainement de l'intérêt, et si je ne puis les résoudre, je vais du moins tâcher d'y jeter un peu de lumière.

La province de Tarapaca tout entière, à part quelques points très-limités, n'est qu'un vaste désert privé de toute végétation. Si on l'examine à vol d'oiseau par le 20° degré de latitude sud, on peut la considérer comme un immense plan incliné, partant du haut de la Cordillère des Andes et s'avancant vers l'ouest jusqu'à l'océan Pacifique.

Tout cet espace peut se diviser en un certain nombre de zones, dont les principales sont, de l'est à l'ouest :

- 1° La crête de la Cordillère des Andes.
- 2° La chaîne de montagnes intérieures ou Bolivie.
- 3° La Cordillère de l'ouest ou petite Cordillère.
- 4° La Pampa de Tamarugal.
- 5° La chaîne des montagnes de la côte.
- 6° La plage.

Sur presque toutes ces zones le sel marin abonde à divers états. Dans la Bolivie, il est dissous dans de nombreux lacs et marais, ou à l'état de bancs de sel gemme. Sur la Pampa et la chaîne de la côte, il est en général répandu sous forme de croûtes lisses ou fendillées par l'action du soleil. Enfin, sur la zone inférieure, il se retrouve encore à l'état de bancs ou bien en masses cristallines friables recouvertes d'une légère couche de sable.

D'où vient cette abondance de sel marin? Sur la plage, on l'attribue à l'inondation du terrain par le flux de la mer et les ras de marées, ou bien à l'infiltration de l'eau de mer que la chaleur fait évaporer.

Son origine dans les autres zones ne peut être attribuée à la même cause, car sa position sous forme de croûtes desséchées dans les bas-fonds et surtout sur les pentes des collines qui regardent l'est ne peut s'expliquer que par une inondation venue de l'est avec impétuosité



et arrêtée par les inégalités du terrain ainsi que par le dessèchement.

Les éruptions volcaniques et les soulèvements des zones intérieures recouvertes primitivement d'eau salée, rendent compte de la présence du sel dans toute la province ; mais on ne peut admettre, je crois, comme cause immédiate, le soulèvement des points où se rencontre le sel, attendu que de petites couches de guano qui en sont recouvertes indiquent positivement que ces déserts ont été exposés à l'air et visités par des animaux terrestres avant l'inondation. Le sel est donc venu de l'est, et tout fait croire que son point de départ sur la Bolivie est l'intervalle qui existe entre les deux Cordillères.

Le chlorure de sodium ne pourrait à lui seul expliquer la formation du salpêtre. Mais en examinant le terrain, on peut remarquer qu'au milieu du sable de diverses grosseurs et natures il se rencontre de nombreux nodules ou rognons contenant du carbonate et du borate de chaux, ainsi que très-probablement un peu de carbonate de soude. (L'analyse me permettra d'indiquer prochainement la composition de ces divers éléments.) De plus, des morceaux de silex ferrugineux et fortement carbonatés figurent aussi partout où se rencontre le nitre. Ces fragments de roche sont en blocs de 1 à 2 mètres de diamètre, ou bien en grains dont les plus petits se confondent avec le sable.

Enfin le guano se trouve sur les points culminants des petites ondulations des Pampas où se rencontre le nitre, et si on croit sa présence indispensable à la nitrification, on peut admettre aussi que là où il n'existe plus, il a été complètement transformé. La rencontre de phosphate de chaux fossile dans la croûte, donnerait la preuve de la vérité de cette proposition. Les analyses nous éclaireront encore à cet égard.

Les conditions spéciales dans lesquelles s'opère le phénomène de la nitrification sont : la pureté de l'atmosphère, la grande sécheresse de l'air, la présence de l'oxygène actif, l'absence complète des pluies remplacées momentanément par un épais brouillard qui revient toutes les nuits et se résoud le matin en une abondante rosée.

Ceci posé, on peut admettre, je crois, que la nitrification se fait de la manière suivante :

En admettant que le guano a existé partout où se trouve le nitre, voici, je crois, les réactions qui ont lieu. Grâce à la porosité du sable, l'ammoniaque du guano sollicite la combinaison des éléments de l'air pour former de l'acide nitrique et par suite du nitrate d'ammoniaque. Ce nitrate et le carbonate de chaux des nodules réagissant l'un sur l'autre, donnent naissance à du carbonate d'ammoniaque qui se dégage

grâce à la chaleur du jour et à du nitrate de chaux. Une seconde réaction entre le nitrate calcaire et le sel commun fournit le chlorure de calcium qu'on retrouve dans la croûte et le nitrate de soude, objet de notre étude.

Si, au contraire, on suppose que le guano n'existe que par accident et ne joue pas un rôle indispensable dans le phénomène, on peut admettre que le chlorure de sodium réagissant sur le carbonate de chaux donne naissance au chlorure de calcium qu'on retrouve et à du carbonate de soude. Ce dernier sel, agissant sur les éléments de l'air comme j'ai admis que le faisait l'ammoniaque, ou bien tout simplement décomposé par l'acide nitrique de la rosée, formerait du nitrate de soude avec élimination d'acide carbonique. (Observation de M. Cloëz.)

L'exploitation du salpêtre du Pérou se fait maintenant de manière à livrer au commerce un produit d'une grande pureté. Depuis quelques années même, on a à peu près renoncé au traitement primitif du minerai à feu nu, pour n'employer que la vapeur et les agents mécaniques perfectionnés pour concasser le minerai, le dissoudre, le laisser déposer et cristalliser, et le faire sécher.

Le nitrate obtenu en particulier par la Société nitrifière de Tarapaca ne contient jamais plus de  $1/2$  ou  $2/3$  p.  $\%$  de sel commun et des quantités insignifiantes des autres matières étrangères. Il est blanc, nacré, sec et léger, sa saveur est franchement celle du nitrate de soude pur; sa solubilité prouve aussi sa pureté et il n'est nul besoin de raffinage ultérieur pour qu'il satisfasse aux divers emplois qu'on lui donne dans l'industrie.

**Théorie générale de l'électrolyse des acides et des sels organiques,**  
par M. Edme BOURGOIN.

Lorsque l'on électrolyse un sel minéral, le métal va au pôle négatif, tandis qu'au pôle positif se rend le reste des éléments, c'est-à-dire l'oxygène et les éléments de l'acide anhydre; ces derniers se trouvant au sein d'une solution aqueuse reproduisent l'acide ordinaire.

Dans le cas particulier des sels alcalins, la réaction fondamentale reste la même; seulement le métal réagit sur l'eau pour son propre compte et il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif. En dernière analyse, on obtient: au pôle positif, l'acide et l'oxygène provenant de la décomposition du sel; au pôle négatif, l'alcali régénéré et de l'hydrogène.

D'après les théories généralement reçues, les phénomènes seraient bien différents lorsqu'il s'agit des sels organiques, puisque le courant mettrait en liberté des radicaux, tels que le méthyle, l'éthyle, le butyle, etc. Cette théorie, émise par M. Kolbe, a été adoptée et développée par un grand nombre de chimistes, avec cette restriction, toutefois, qu'un certain nombre de radicaux, tels que le méthyle et l'éthyle, se doublent au moment même de leur mise en liberté. Il y a plus : les formules rationnelles, déduites de l'électrolyse, ont été appliquées aux acides et aux sels minéraux, et à la place des véritables radicaux, je veux dire des corps simples, on a substitué une série de radicaux fictifs.

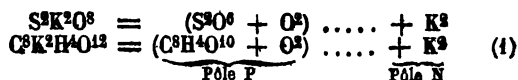
Il y avait cependant dans cette manière de procéder une inconséquence frappante, car cette généralisation est complètement improuvée par l'électrolyse minérale. Or, d'une part, l'électrolyse minérale a été soumise par les physiciens à une étude approfondie, et elle repose sur des bases certaines; d'autre part, l'électrolyse organique est à peine ébauchée.

En présence de ces faits, j'ai pensé que de nouvelles recherches électrolytiques n'étaient pas sans importance, et j'ai entrepris celles des acides organiques et de leurs sels.

J'ai reconnu par expérience que le courant n'a qu'une action unique, fondamentale, sur tous les acides et les sels soit minéraux, soit organiques; il sépare, au pôle négatif, l'élément basique, hydrogène ou métal, tandis que le reste des éléments de l'acide ou du sel apparaît au pôle positif.

Telle est l'action fondamentale du courant électrique. Si cette grande loi qui domine toute l'électrolyse n'a pas été formulée jusqu'ici d'une façon aussi générale, il faut en chercher la cause dans la nature même des sels organiques.

Soit, comme exemple, le tartrate de potasse. Sa décomposition par e courant, telle que l'expérience la révèle et formulée en dehors de toute spéculation théorique, est la même que celle du sulfate de potasse :



(1) Mes expériences démontrant que les formules rationnelles fondées sur l'action du courant n'ont aucune valeur, je me servirai exclusivement des formules ordinaires exprimées en équivalents :

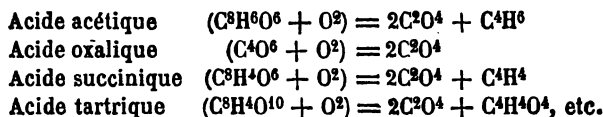
C = 6; H = 1; O = 8.

Ces formules, malgré l'abandon général dont elles paraissent menacées, son

Pour le sel minéral, il n'y a pas d'oxydation possible au pôle positif; aussi l'oxygène apparaît-il à l'état libre, tandis que les éléments de l'acide anhydre reproduisent au sein de l'eau l'acide ordinaire. Dans le cas du sel organique, la réaction fondamentale reste la même; seulement, on conçoit que l'oxygène puisse donner lieu, dans des conditions déterminées, à des phénomènes d'oxydation et réagisse, soit sur le carbone, soit sur l'hydrogène de l'acide, ou même sur ces deux éléments à la fois.

Si, d'autre part, on remarque que l'oxygène qui répond à l'élément basique se trouve avec le carbone dans un rapport établi par la composition même de l'acide et par sa basicité, on conçoit qu'il puisse en résulter une oxydation nettement définie et facile à formuler. Cette oxydation normale constitue ce que je propose d'appeler *la réaction caractéristique de l'acide organique*.

Mais il ne faut pas oublier, et j'insiste sur ce point, que ce n'est en réalité qu'une action secondaire, étrangère à l'action du courant. Voici des exemples de cette oxydation normale :



C'est à cet ordre de réaction qu'il faut rapporter la plupart des faits qui ont été publiés jusqu'ici sur l'électrolyse des sels organiques, en particulier ceux que l'on doit à MM. Kolbe, Kekulé, Berthelot, Wurtz.

C'est ici le lieu de rappeler que M. Schützenberger, en traitant l'acide acétique anhydre par le bioxyde de baryum, a obtenu de l'hydrure d'éthylène (méthyle), résultat qui cadre parfaitement avec la théorie que je développe ici : le carbure a dans les deux cas la même origine, la source qui produit l'oxygène étant la seule différence qui caractérise les deux réactions (1).

Indépendamment de cette oxydation normale, l'expérience démontre

cependant les seules qu'il convienne d'employer, si l'on veut conserver à la chimie son caractère de science exacte. A la rigueur cependant, si l'on y tient absolument, on peut doubler les équivalents du carbone et de l'oxygène; mais dire que ces équivalents doublés sont des *atomes*, c'est faire une hypothèse non-seulement gratuite, mais encore inutile : gratuite, car dans l'état actuel de la science, la constitution intime de la matière nous est inconnue; inutile, car la théorie atomique n'a de positif que ce qu'elle emprunte à la théorie des équivalents.

(1) Cette assimilation dans les deux phénomènes n'a pas échappé à M. Schützenberger lui-même, comme on peut le voir d'après le compte rendu de la séance de la Société du 3 janvier.

qu'il peut se produire d'autres oxydations plus profondes, donnant lieu à de nouvelles réactions secondaires. On se rendra compte de ces faits, qui compliquent quelquefois singulièrement les électrolyses, en tenant compte des considérations suivantes.

Lorsque l'on effectue l'électrolyse d'un sel organique en présence d'un sel alcalin, comme on l'a fait jusqu'ici, l'alcali subit l'action du courant et donne de l'oxygène au pôle positif; l'oxydation des éléments de l'acide pourra donc être plus profonde que dans le cas normal, celui où le sel est seul décomposé. On conçoit même que la combustion de l'acide puisse être complète sous l'influence de l'oxygène, provenant de l'une et l'autre de ces deux réactions, l'hydrogène formant de l'eau et le carbone donnant de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone ou un mélange de ces deux gaz. C'est ainsi que, par suite d'une combustion totale, les éléments de l'acide succinique peuvent donner lieu à l'équation suivante :



J'ajoute que les trois séries de phénomènes que je viens de formuler, savoir : l'action fondamentale du courant, l'oxydation normale de l'acide organique et les oxydations secondaires plus profondes se produisent en général simultanément ; seulement, suivant les conditions dans lesquelles on expérimente, on peut à volonté faire prédominer telle ou telle réaction, l'action du courant étant, bien entendu, dans tous les cas primordiale et fondamentale.

Le tableau suivant résume la théorie que je viens de développer.

*Action fondamentale.*

|                                          |        |                                                                    |
|------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------|
| Sels et acides<br>minéraux et organiques | Pôle N | Métal ou hydrogène basique.                                        |
|                                          | Pôle P | Eléments de l'acide anhydre<br>et<br>oxygène de l'acide ou du sel. |

RÉACTIONS SECONDAIRES. — *Acides et sels organiques :*

1<sup>er</sup> cas. — Oxydation normale par l'oxygène de l'acide ou du sel.

|        |                                                            |                                                         |
|--------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Pôle N | Eléments de l'acide<br>et<br>oxygène de l'acide ou du sel. | Métal ou hydrogène basique.                             |
| Pôle P |                                                            | Acide carbonique<br>+<br>Carbure, acide, aldéhyde, etc. |

2<sup>e</sup> cas. — Oxydations secondaires par l'oxygène de l'acide ou du sel et par celui de l'eau alcaline décomposée simultanément.

|   |        |                                        |   |                                      |
|---|--------|----------------------------------------|---|--------------------------------------|
| { | Pôle N | Métal ou hydrogène basique.            | { | Produits secondaires<br>d'oxydation. |
|   |        | Hydrogène de l'eau.                    |   |                                      |
| { | Pôle P | Acide et oxygène de l'acide ou du sel. |   |                                      |
|   |        | Oxygène de l'eau.                      |   |                                      |

A l'électrolyse organique se rattache étroitement un autre ordre de faits découverts par Daniell et Miller, étudiés par MM. Pouillet, Hittorf, de La Rive, d'Almeida; je veux parler des pertes inégales éprouvées par les dissolutions salines au voisinage de chaque pôle. Cette anomalie s'explique d'après M. d'Almeida, en tenant compte de l'influence exercée par l'acide et l'alcali qui se développent dès le début de l'électrolyse. Mais, chose curieuse, tandis qu'en chimie minérale c'est en général le pôle négatif qui éprouve la perte la plus grande, c'est précisément le résultat inverse que j'ai obtenu dans l'électrolyse des sels organiques. Il n'y a là sans doute qu'une contradiction apparente : il suffit, pour faire rentrer ces pertes inégales dans une même théorie générale, d'admettre que les acides organiques sont très-mauvais conducteurs. La grande résistance que les acides organiques libres opposent à l'action du courant, vient à l'appui de cette manière de voir. Il est facile, du reste, de soumettre au contrôle de l'expérimentation directe les pouvoirs conducteurs des acides organiques et de leurs sels, et de généraliser l'explication donnée par M. d'Almeida.

**Electrolyse de l'acide formique, par M. Edme BOURGOIN.**

**I. — Formiate neutre de soude.**

Lorsque l'on électrolyse une solution neutre et concentrée de formiate de soude, le dégagement gazeux, d'abord assez lent au pôle positif, s'accélère peu à peu et on ne recueille à ce pôle que de l'acide carbonique :

|                               |   |       |       |       |       |       |
|-------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
|                               |   | 15 h. | 42 h. | 64 h. | 72 h. | 80 h. |
| C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> | = | 99,1  | 99,4  | 99,5  | 99,5  | 99,5  |
| Air                           |   | 0,9   | 0,6   | 0,5   | 0,5   | 0,5   |

Deux prises de liquide ont été faites, l'une après 15 h., l'autre après 42 h. Voici les résultats obtenus :

|                 |        |                  |
|-----------------|--------|------------------|
| Solution saline | Pôle P | 30 <sup>cc</sup> |
|                 | Pôle N | 30 <sup>cc</sup> |

1<sup>re</sup> a donné :  $\text{SO}^3\text{NaO} = 0,388$ , répondant à  $\text{C}^2\text{HNaO}^4 = 0,371$

1<sup>o</sup> Après 15 h.

Liq. P. (fortement acide) :

|                      |             |        |
|----------------------|-------------|--------|
| Dans 1 <sup>re</sup> | Acide libre | 0,0122 |
|                      | Sel         | 0,352  |

## Liquide N (alcalin)

|                              |             |        |
|------------------------------|-------------|--------|
| Dans 1 <sup>re</sup>         | Acide libre | 0,0174 |
|                              | Sel         | 0,361  |
| 2 <sup>o</sup> Après 42 h. : |             |        |

## Liq. P.

|                      |             |        |
|----------------------|-------------|--------|
| Dans 1 <sup>re</sup> | Acide libre | 0,0435 |
|                      | Sel         | 0,314  |

## Liq. N.

|                      |             |        |
|----------------------|-------------|--------|
| Dans 1 <sup>re</sup> | Acide libre | 0,0488 |
|                      | Sel         | 0,347  |

On déduit de là :

|              |   |           |             |             |
|--------------|---|-----------|-------------|-------------|
| Perte de sel | { | Au pôle P | Après 15 h. | Après 24 h. |
|              |   | Au pôle N | 0,019       | 0,057       |
|              |   |           | 0,040       | 0,024       |

On remarquera qu'il ne se dégage au pôle positif ni oxygène, ni hydrogène, et que la quantité d'acide libre croît proportionnellement au temps. En rapprochant ces résultats on ne peut les interpréter qu'en admettant qu'une certaine quantité d'acide est détruit par l'oxygène, l'hydrogène formant de l'eau, et le carbone, de l'acide carbonique. Mais d'où vient cet oxygène? provient-il en totalité du sel organique, ou est-il fourni en partie par l'eau électrolysée simultanément? Cette question va être discutée dans le paragraphe suivant.

II. — *Acide formique libre.*

Les formiates s'électrolysant avec une grande facilité, j'ai pensé qu'il en serait sans doute de même de l'acide formique libre. Cette électrolyse a lieu, mais elle est loin d'être aussi facile que celle des formiates; elle se fait bien cependant si l'on établit une large communication entre les deux compartiments; on obtient alors au pôle positif de l'acide carbonique contenant une certaine quantité d'oxygène :

| GAZ.                                | 20 heures. | 24 heures. | 30 heures. | 34 heures. | 46 heures. | 48 heures. | 52 heures. | 56 à 64 h. | 64 à 70 h. | 70 heures. | 72 heures. |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ..... | 94.5       | 95.6       | 96.1       | 96.8       | 91.1       | 92.4       | 93.3       | 89.3       | 90.6       | 97.6       | 99.3       |
| O <sup>2</sup> .....                | 5.0        | 3.6        | 3.2        | 2.6        | 7.7        | 7.1        | 6.0        | 9.5        | 8.2        | 1.8        | »          |
| Az.....                             | 0.5        | 0.8        | 0.7        | 0.6        | 1.2        | 0.5        | 0.7        | 1.2        | 1.2        | 0.6        | 0.7        |

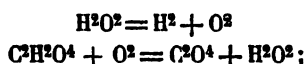
Les perturbations que l'on observe dans ce tableau indiquent que la communication des deux tubes est trop considérable pour arriver à un dosage exact de l'acide contenu dans chaque compartiment ; comme il est d'une grande importance d'apprécier ce transport, j'ai recommencé l'expérience à l'aide d'un tube positif à petite ouverture, et j'ai vu que dans ces conditions la perte d'acide était nulle au pôle positif. Voici le détail de l'expérience.

|                                                        |  |                                                                                                             |                                                        |
|--------------------------------------------------------|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Solution acide                                         |  | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pôle P} \\ \text{Pôle N} \end{array} \right.$                               | $\begin{array}{l} 20^{\text{cc}} \\ 20 \end{array}$    |
| 0,289 (SO <sup>3</sup> HO) exigeant pour la saturation |  |                                                                                                             | 220,5 de baryte.                                       |
| 1 <sup>re</sup> de la solution acide a exigé           |  |                                                                                                             | 69,0 div.                                              |
| Après l'expérience                                     |  | $\left\{ \begin{array}{l} 1^{\text{cc}} \text{ liq. P} \\ 1^{\text{cc}} \text{ liq. N} \end{array} \right.$ | $\begin{array}{l} 69,0 \\ 65,5 \end{array}$            |
| On déduit de là :                                      |  |                                                                                                             |                                                        |
| Perte d'acide                                          |  | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Compartiment P} \\ \text{— N} \end{array} \right.$                          | $\begin{array}{l} 0,1107 \\ \text{nulle.} \end{array}$ |

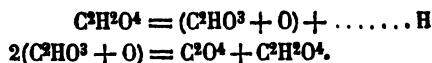
Dans une autre série d'expériences, la résistance ayant été augmentée en éloignant beaucoup les électrodes, l'acide contenu dans le compartiment positif a même légèrement augmenté, comme dans le cas de l'électrolyse de l'acide sulfurique.

Trois hypothèses peuvent être faites pour expliquer l'électrolyse de l'acide formique :

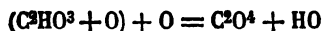
1° L'eau est seule décomposée :



2° L'acide est seul décomposé :



3° L'eau et l'acide sont décomposés simultanément ; on a alors au pôle positif :



Soit  $\alpha$  la quantité d'acide électrolysée. Dans la 1<sup>re</sup> hypothèse, la perte sera  $\alpha$  au pôle positif, nulle au pôle négatif ; dans la deuxième, elle sera  $\frac{\alpha}{2}$  au pôle négatif, nulle au pôle positif ; enfin dans la troisième hypothèse, elle sera, pour chaque pôle, égale à  $\frac{\alpha}{2}$ . Or l'expérience indique que la perte a lieu exclusivement aux dépens du pôle négatif, d'où l'on doit conclure que l'électrolyse a lieu dans le sens de la deuxième hypothèse ; déduction conforme à l'électrolyse des formiates,



puisque ces derniers donnent non-seulement de l'acide carbonique au pôle positif, mais encore de l'acide formique libre.

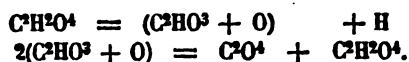
L'eau ne joue donc d'autre rôle que celui de dissolvant, comme dans le cas de l'électrolyse des dissolutions salines.

En résumé, on a :

1° Pour l'électrolyse des formiates ;

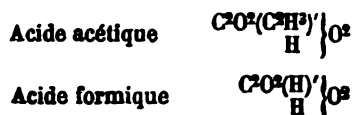


2° Pour l'électrolyse de l'acide libre :



L'action du courant sur les formiates donne lieu à quelques remarques importantes.

Dans la théorie atomique, on admet que l'acide formique n'est que de l'acide acétique dans lequel le prétendu radical méthyle est remplacé par de l'hydrogène :



Dans la théorie de M. Kolbe, l'hydrogène H', jouant le même rôle que le radical (C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>)', devrait se comporter comme ce dernier, c'est-à-dire se doubler et se rendre au pôle positif. C'est là une conséquence à laquelle on ne saurait se soustraire qu'en faisant des hypothèses plus ou moins hasardées. Or, dans aucun cas il ne se dégage d'hydrogène au pôle positif, dès que les deux électrodes sont rigoureusement séparées. Ces prétendues formules rationnelles, fondées sur l'action du courant, doivent être rejetées d'une façon absolue, à moins qu'on ne veuille les considérer comme un simple langage, comme un moyen mnémotechnique, dépourvu de toute valeur scientifique.

**Note sur la cire de Carnahuba, par M. P. BERNARD.**

L'échantillon de cette cire, sur lequel on a opéré, a été donné par M. de Macédo, exposant récompensé par le jury de l'Exposition universelle de 1867, qui a réuni tous les produits du carnahuba, dans le but de propager la connaissance des propriétés de cet arbre précieux. Cet échantillon présente donc tous les caractères d'authenticité désirables. Cette cire fond à 84°.

Contrairement à l'opinion énoncée par Lewy, elle n'est pas entièrement soluble dans l'alcool.

Traitée par ce dissolvant, elle fournit un produit qui, purifié par deux autres cristallisations dans le même liquide, fond à 77°. Les résultats de son analyse sont les suivants :

| Carbone. | Hydrogène. | Acide cérotique (théorie). |            |
|----------|------------|----------------------------|------------|
|          |            | Carbone.                   | Hydrogène. |
| 79,1     | 13,5       | 79,02                      | 13,17      |

La cire de carnahuba renferme donc, comme la cire d'abeille, une substance soluble dans l'alcool qui n'est autre que l'acide cérotique.

De plus, cette cire est la source de laquelle on doit retirer cet acide, quand on veut l'obtenir facilement à l'état de pureté. En effet, il se présente avec tous les caractères déjà décrits par Brodie, et l'alcool qui a servi à l'extraire abandonne après évaporation un résidu à peine appréciable.

La cire de carnahuba, épuisée par de grandes quantités d'alcool, finit par ne plus rien abandonner à ce dissolvant. Elle fond alors vers 86°.

Mais, si à ce moment on la traite par la potasse en fusion, elle se saponifie aisément et donne un savon qui se sépare avec facilité, en masses dures et infusibles, dès qu'on ajoute au mélange une petite quantité d'eau.

Ce savon, traité par l'éther, abandonne à ce dissolvant une matière solide qui cristallise par refroidissement. Ce doit être un alcool régénéré par la saponification. On peut encore obtenir cet alcool, suivant les indications de Brodie, en dissolvant le savon dans une grande quantité d'eau : on a ainsi une liqueur laiteuse qui tient cet alcool en suspension. On la traite par le chlorure de baryum, qui le précipite, en même temps qu'un savon barytique insoluble. Ce dépôt, traité par l'alcool, abandonne à ce dissolvant une matière solide identique à celle que fournit l'éther agissant sur le savon de potasse. Cette matière fond vers 88°. Son analyse centésimale, ainsi que son point de fusion, ne correspondent pas aux alcools gras déjà connus.

Le savon potassique et le savon barytique, insolubles dans l'éther et l'alcool, sont décomposés par l'acide chlorhydrique, en donnant du chlorure de potassium ou de baryum, et un acide fusible qui vient nager à la surface et se concrète par refroidissement en un pain solide. Cet acide fond vers 75°; sa composition centésimale n'a pas encore permis de le caractériser.

Il résulte de ces recherches que la cire de carnahuba, outre l'acide cérotique, contient un éther comme la cire d'abeille : l'acide et l'alcool de cet éther ne sont pas encore déterminés, soit qu'on n'ait pas encore réussi à les purifier, soit qu'on ait rencontré des corps nouveaux. Nous espérons, par la suite de ces recherches, éclaircir ces deux points.

**Note sur la composition des résidus provenant du grillage des pyrites,**  
par MM. SCHEURER-KESTNER et ROSENSTIEHL.

Nos analyses ont porté sur les résidus du grillage des pyrites provenant des mines de MM. Perret, à Saint-Bel, près Lyon. Ces pyrites renferment, outre le soufre et le fer, une gangue quartzeuse composée de quartz presque pur.

Un grand nombre d'analyses, faites sur des quantités considérables de ce minerai, ont montré que lorsqu'il n'est pas mélangé de pierres, il renferme quelquefois jusqu'à 50 pour cent de soufre. Une analyse a donné les nombres suivants pour la pyrite en roche :

|                   |       |
|-------------------|-------|
| Soufre            | 46,1  |
| Fer               | 40,5  |
| Gangue quartzeuse | 13,4  |
|                   | <hr/> |
|                   | 100,0 |

La pyrite menue, provenant des débris de la pyrite en roche, est plus riche en soufre, parce que les parties friables sont précisément celles qui renferment le moins de gangue. Voici, comme exemple, les nombres obtenus dans une analyse d'un échantillon de pyrite menue, représentant quelques milliers de kilogrammes de minerai.

|                   |        |
|-------------------|--------|
| Soufre            | 49,28  |
| Fer               | 43,20  |
| Gangue quartzeuse | 7,52   |
|                   | <hr/>  |
|                   | 100,00 |

Ces pyrites renferment aussi des traces d'arsenic (un dosage nous a donné 0,012 d'arsenic pour 100 de pyrites); et, très-souvent, des quantités appréciables de sélénium. — Dans ce dernier cas, l'acide sulfurique fabriqué avec les pyrites est coloré en rouge par du sélénium tenu en suspension, à condition toutefois que l'acide sulfurique renferme un excès d'acide sulfureux.

On sait que, pour brûler les pyrites, il suffit de les étaler en couches plus ou moins épaisses sur une grille qui reçoit, par sa partie inférieure, une quantité d'air déterminée. Une fois allumées, la combus-

tion se propage dans la masse; et l'on parvient à obtenir un courant assez régulier d'acide sulfureux en alimentant la combustion par de nouvelles quantités de pyrite, introduites à intervalles réguliers. Cependant, comme il importe de laisser dans les résidus la moindre quantité de soufre possible, il faut avoir soin d'introduire l'air dans les proportions les plus convenables. Sous ce rapport, deux écueils sont à éviter.

Il faut veiller à ce que la quantité d'air admise sous la grille ne soit ni trop considérable, ni en défaut. Outre l'inconvénient d'introduire dans la chambre de plomb un volume de gaz superflu et d'entraver ainsi, ou de ralentir la condensation de l'acide sulfurique, l'admission d'un excès d'air trop considérable rend la combustion incomplète; la masse subit un refroidissement qui peut amener même l'extinction de la combustion. Si, au contraire, l'air arrive en quantités insuffisantes, la température de la masse s'élève trop, et l'on obtient des cendres mifondues qui renferment encore beaucoup de soufre.

Nous avons reconnu que la fusion de la cendre provient de ce qu'elle contient du monosulfure de fer, corps très-fusible. Une fois que la fusion a eu lieu, l'oxygène de l'air reste sans action sur les particules du sulfure enfermées dans la substance fondue; de là des pertes de soufre considérables. Ainsi, lorsque l'air s'est trouvé en excès, les cendres peuvent renfermer de la pyrite qui a échappé à la combustion; dans le cas contraire, elles contiennent du monosulfure de fer, et la teneur en soufre, au lieu de n'être que de 2 à 3 pour cent, comme c'est le cas pour les bonnes combustions, monte quelquefois jusqu'à 10 pour cent.

Les analyses suivantes, faites sur deux résidus différents, provenant l'un d'une bonne combustion, et l'autre d'une combustion faite à une température trop élevée, montrent que le soufre y est contenu à l'état de monosulfure de fer.

Les résidus analysés ne se dissolvent pas entièrement dans l'acide azotique; une certaine quantité d'oxyde ferrique, exempt de soufre, reste à l'état de dépôt insoluble.

L'acide chlorhydrique les dissout avec dégagement d'acide sulfhydrique; le dépôt insoluble est blanc ou gris; il renferme du quartz et des traces d'alumine.

1<sup>er</sup>,965 ont produit 0<sup>sr</sup>,456 sulfate de baryum.

2<sup>er</sup>,329 ont donné 0<sup>sr</sup>,431 de résidu insoluble et 1<sup>er</sup>,958 d'oxyde ferrique.

7<sup>er</sup>,913 séchés à 110° ont perdu 0<sup>sr</sup>,0825.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

|                      |             |
|----------------------|-------------|
| Humidité             | 1,0         |
| Soufre               | 3,1         |
| Fer                  | 55,8        |
| Résidu insoluble     | 18,5        |
| Reste pour l'oxygène | 21,6        |
|                      | <hr/> 100,0 |

et les éléments se partagent de la manière suivante :

|                       |             |                            |
|-----------------------|-------------|----------------------------|
| Humidité              | 1,0         |                            |
| Soufre,               | 3,1         | } 8,5 monosulfure ferreux. |
| Fer combiné au soufre | 5,4         |                            |
| Oxygène               | 21,6        | } 72,0 oxyde ferrique.     |
| Fer combiné           | 50,4        |                            |
| Sable quartzeux       | 18,5        |                            |
|                       | <hr/> 100,0 |                            |

Dans le second échantillon, provenant d'une combustion faite à une température trop élevée, nous avons directement dosé l'oxygène au moyen d'un courant d'hydrogène.

2<sup>er</sup>,196 ont été étalés dans une nacelle de platine, et réduits par l'hydrogène; au bout de quatre heures la matière ne perdait plus de poids; elle était réduite à 1<sup>er</sup>,725; pendant cette opération il ne s'est pas dégagé d'acide sulfhydrique. — Le fer réduit a été dissous et a produit 1,281 de fer.

Nous avons obtenu de cette manière :

|                 |             |
|-----------------|-------------|
| Fer             | 58,3        |
| Oxygène         | 21,4        |
| Soufre          | 9,9         |
| Sable quartzeux | 10,4        |
|                 | <hr/> 100,0 |

La quantité de soufre trouvée demande 17,3 p. % de fer pour former 27,2 de sulfure ferreux. Restent 41 de fer qui exigent 21,3 d'oxygène (contre 21,4 trouvés), pour donner 62,3 d'oxyde ferrique.

Ces différents éléments peuvent être répartis de la manière suivante :

|         |             |                        |
|---------|-------------|------------------------|
| Soufre  | 9,9         | } 27,2 monosulfure.    |
| Fer     | 17,3        |                        |
| Oxygène | 21,4        | } 62,3 oxyde ferrique. |
| Fer     | 41,0        |                        |
| Quartz  | 10,4        |                        |
|         | <hr/> 100,0 |                        |

Il est probable que lorsqu'on brûle la pyrite en présence de l'air, il se forme d'abord un dégagement de la moitié du soufre à l'état d'acide sulfurique; l'autre moitié reste combinée au fer, pour n'être enlevée que par une oxydation subséquente. C'est pour cette raison qu'il est indispensable d'éviter une trop grande élévation de température, et que la masse devienne fusible.

La pyrite  $\text{FeS}_2$ , calcinée en vase clos, perd aussi à peu près la moitié de son soufre, à l'état de soufre libre qui distille; et il reste dans la cornue un composé auquel on a assigné une formule plus compliquée, mais qui a sensiblement la composition du monosulfure ferreux.

---

## ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

---

### CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur une méthode pour déterminer les densités de vapeur,

par M. WATTS (1).

Cette méthode qui permet de déterminer les densités de vapeur à  $300^\circ$  n'est qu'une modification de la méthode de Gay-Lussac; c'est-à-dire qu'elle consiste à déterminer le volume qu'occupe, à une certaine température, un poids connu de vapeur. L'appareil consiste en un ballon de  $150$  à  $200^\circ\text{C}$  de capacité dans le col très-court duquel est soudé un tube en verre; ce tube plonge jusqu'au fond du ballon et dépasse le col d'une longueur de  $40$  millimètres environ, en se recourbant à son extrémité supérieure. Le ballon peut être maintenu dans un bain d'huile ou de paraffine; on le remplit de mercure jusqu'à un repère marqué sur le col, on y introduit la substance pesée, renfermée dans une ampoule, puis on adapte le tube. Cela fait, on l'introduit dans le bain, dont la température peut être facilement déterminée; la vapeur qui se forme fait sortir du mercure par le tube; on recueille ce mercure et on le pèse. Il faut, pour chaque appareil, déterminer plusieurs

(1) *Laboratory*, p. 225 (1867). — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 481.

constantes : 1° la quantité de mercure contenue dans le ballon et le tube, à une température déterminée; 2° le poids du mercure que contient le ballon, jusqu'au repère, à la température ordinaire. Ces constantes étant connues, on peut calculer le volume de la vapeur par le poids du mercure qui s'est écoulé. Ce volume est mesuré à une pression qui dépasse la pression atmosphérique de toute la hauteur de la colonne contenue dans le tube au-dessus du niveau intérieur. On détermine préalablement, par des mesures directes, la hauteur du mercure dans ce tube, pour des quantités variables de mercure restant dans le ballon, et l'on dresse ces mesures sous forme de tableau. Soit donc  $p$  le poids de la substance,  $T$  la température corrigée du bain;  $H$  la hauteur barométrique;  $P'$ , le poids du mercure sorti de l'appareil;  $V$  le volume du ballon à 0° et  $P$  le poids du mercure que renferme ce ballon jusqu'au repère. Le ballon, au moment de la détermination, renferme un poids de mercure  $= P - P'$ . Soit ensuite  $h$  la hauteur du mercure dans le tube, hauteur donnée par la table, et  $h'$  la tension de vapeur du mercure à la température  $T$  de l'expérience; la densité de vapeur se calculera par la formule :

$$D = \frac{p \times 760 (1 + T. 0,00367)}{\left[ V (1 + T. 0,00025) - \frac{P - P'}{13,59} (1 + T. 0,00018) \right] \times \left[ H + \frac{h}{1 + T. 0,00018} - h' \right] \times 0,0012932}$$

On peut, en général, négliger la correction relative à la dilatation du vase. L'auteur cite une détermination de la densité de la vapeur d'eau, dans laquelle il arrive à un résultat satisfaisant. Cette méthode permet de déterminer successivement la densité d'une vapeur à différentes températures.

## CHIMIE MINÉRALE.

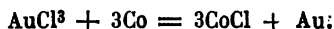
Sur l'équivalent du cobalt et du nickel, par M. Cl. WINKLER (1).

L'auteur ne regarde pas comme irréprochable la méthode employée par M. Sommaruga pour la détermination de cet équivalent (2). Partant de la difficulté qu'on éprouve à obtenir à l'état de pureté les sels de

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. vi, p. 18. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. iii, p. 492.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. viii, p. 36 (1868).

nickel et de cobalt, et de la facilité relative avec laquelle ces métaux peuvent être obtenus purs à l'état de liberté, l'auteur a fait cette détermination en faisant agir les métaux libres sur le chlorure double d'or et de sodium :



Pour obtenir le cobalt à l'état de pureté, il a réduit par l'hydrogène le chlorure de purpurécobaltiaque plusieurs fois cristallisé; son cobalt ne renfermait que 0,02 pour cent de nickel. Quant au nickel pur, il l'a obtenu en précipitant du chlorure de nickel par de l'hyposulfite de soude jusqu'à ce que tout le cobalt et le fer fussent précipités, puis par l'hydrogène sulfuré pour séparer le cuivre et l'arsenic, enfin par le carbonate de soude pour précipiter le carbonate de nickel, qu'il a transformé en chlorure. Enfin ce chlorure, sublimé dans un courant de chlore et réduit par l'hydrogène, a donné le nickel pur. En partant de la quantité d'or précipitée par le cobalt et le nickel, l'auteur a trouvé pour les équivalents de ces métaux :

$$\text{Co} = 29,496; \text{Ni} = 29,527.$$

**Action du chlorure de sodium sur le zinc et l'oxyde de zinc,**  
par M. A. SIERSCH (1).

On garnit souvent d'une couche de zinc les chaudières d'évaporation; cependant l'on sait depuis longtemps que le zinc est rapidement attaqué et finit par disparaître. L'auteur a reconnu que le zinc, en présence du chlorure de sodium, décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène, et qu'une partie de l'oxyde de zinc formé se dissout en formant un chlorure double de sodium et de zinc qu'on peut obtenir cristallisé, après avoir séparé, par une évaporation lente, la majeure partie du chlorure de sodium. La quantité de zinc qui est attaquée par le chlorure de sodium est la même à chaud ou à la température ordinaire, seulement, dans le premier cas, il y a une quantité moins considérable d'oxyde de zinc de dissous. La présence de l'air est sans influence sur la quantité de zinc qui entre en dissolution, comme l'auteur s'en est assuré par des expériences en vase clos. L'oxyde de zinc se dissout d'autant plus facilement dans une solution de chlorure de sodium qu'il est plus récemment précipité et que la solution de sel est plus concentrée.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 512.



**Oxydations produites au moyen du charbon, par M. G. CALVERT (1).**

L'auteur, admettant, comme M. Graham, que l'oxygène absorbé par le charbon s'y trouve à l'état liquide, admet que les autres gaz s'y condensent au même état avant de subir l'action de l'oxygène, et que c'est à l'état liquide qu'ils réagissent l'un sur l'autre.

L'auteur a cherché quelle est l'action du gaz oxygène absorbé par du charbon sur les autres gaz. Un fragment d'un pouce cube de charbon de bois, préalablement lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau, fut introduit rouge sous une cloche renfermant de l'oxygène; après 24 heures, ce charbon était retiré et servait aux expériences en l'introduisant dans d'autres gaz.

L'acide sulfureux humide est rapidement transformé en acide sulfurique. L'hydrogène sulfuré donne également une quantité notable d'acide sulfurique. L'ammoniaque ne paraît pas être oxydée, au moins ou n'a pas pu constater la formation d'acide azotique; mais la quantité de gaz absorbée est plus grande en présence de l'oxygène que par le charbon seul. L'hydrogène phosphoré donne de l'acide phosphorique.

L'alcool méthylique est oxydé, mais il ne paraît pas se former d'acide formique, car le produit, quoique réduisant les sels d'argent, ne réduit pas les sels de mercure. L'alcool ordinaire donne des quantités notables d'acide acétique; l'alcool amylique, de l'acide valérique. L'éthylène ne paraît se transformer qu'en eau et acide carbonique; le propylène et l'amyène semblent donner en outre une petite quantité d'un produit éthéré.

---

**CHIMIE ANALYTIQUE.****Sur le dosage du phosphore dans le fer, l'acier, la fonte et dans les minerais de fer, par M. EGGERTZ,**

Professeur à l'École de Falun.

Le fer ou l'acier sont réduits en limaille, et la fonte en poudre fine; pour être certain de leur ténuité, on les passe par un tamis à mailles

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2<sup>e</sup> sér., t. v, p. 293. — *Journal für praktische Chemie*, nouv. sér., t. ci, p. 397 (1867), n<sup>o</sup> 14.

de 0<sup>mm</sup>, 6 au maximum. D'un autre côté, on prépare un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique de 1,12 et d'acide nitrique de 1,20 de densité. Après avoir versé 12 centimètres cubes de ce mélange dans un verre à gobelet d'environ 30 à 35 centimètres cubes de capacité, recouvert d'un verre de montre, on y introduit graduellement le métal, de manière à ne pas provoquer un dégagement de gaz trop tumultueux. En opérant avec le fer, cette opération dure environ 15 minutes. Pour l'analyse d'un minerai de fer, on en prend également 1 gramme, réduit en poudre fine, qu'on traite par la même quantité d'acide, ajoutée en une seule fois si le minerai ne contient point de carbonate, et seulement goutte à goutte dans le cas contraire, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique se soit dégagé.

Ayant placé le verre sur un bain-marie, on laisse digérer le tout pendant au moins 6 heures; on enlève ensuite le verre de montre, qu'on nettoie, ainsi que les parois du vase, au moyen d'une pissette; on recouvre le verre à gobelet d'une feuille de papier brouillard et l'on en évapore le contenu, toujours au bain-marie, jusqu'à sécheresse. Vers la fin, on facilite la dessiccation en remuant de temps à autre avec une baguette en verre assez petite pour ne pas dépasser le vase et permettre de le recouvrir.

On enlève alors le verre du bain-marie et, après refroidissement, on ajoute 4 centimètres cubes du mélange acide; on recouvre du verre de montre et l'on fait digérer pendant une heure ou plus au bain-marie. On étend la matière de 4 centimètres cubes d'eau et l'on filtre la dissolution à travers un très-petit filtre (d'environ 50 millimètres de diamètre), dans un autre verre à gobelet de même capacité que le premier. Ce nouveau verre doit être aussi lisse que possible et ne présenter aucune rayure ni aspérité. Lorsqu'il s'agit d'une analyse de minerai, il est utile de prendre un double filtre, et dans le cas où quelques parcelles de poudre fine insoluble passeraient à travers le filtre, de refiltrer jusqu'à ce que la liqueur devienne parfaitement claire et limpide.

On lave méthodiquement avec de l'eau froide et, avec quelques précautions, ce lavage peut être complet sans que le volume de la solution filtrée, eau de lavage comprise, dépasse 15 à 20 centimètres cubes. Si ce volume était par hasard dépassé, il faudrait y ramener la solution par évaporation au bain-marie.

On y ajoute maintenant au moins 7 centimètres cubes de solution molybdique (dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide nitrique renfermant au moins 5 p. 0/0 d'acide molybdique). Cette

quantité de solution suffit si la proportion de phosphore est très-petite, mais pour être plus certain il est bon de prendre 12 centimètres cubes de solution molybdique. Si la proportion du phosphore devait être très-considérable, par exemple 1 à 2 p.  $\%$  du métal ou du minerai, il faudrait n'opérer que sur 1/2 gr. au lieu de 1 gramme de matière à analyser. Après l'addition de la solution molybdique, on place le verre à gobelet sur une assiette en porcelaine dont le fond est recouvert de sable et d'eau, et dont la température est maintenue à 40° centigrade. On remue de temps à autre la liqueur dans le verre avec une baguette en verre, en ayant soin de ne point frotter ni les parois, ni le fond, pour ne pas y provoquer un dépôt adhérent de précipité molybdique. Ce précipité est jaune-orange. Si les premières gouttes de solution molybdique produisent un nuage dans la liqueur, la proportion de phosphore est très-notable.

On fait digérer à 40° pendant 4 heures, en remuant au moins toutes les demi-heures. Il s'agit maintenant de rassembler, de filtrer et de laver le précipité molybdique. A cet effet on se sert d'un filtre taré de 62 à 75 centimètres de diamètre, qu'on dessèche à 100° dans un creuset en platine ou en porcelaine, jusqu'à ce que son poids soit devenu constant. On y filtre la liqueur et on lave le précipité orange avec de l'eau distillée renfermant 1 p.  $\%$  de son volume d'acide nitrique. On a bien soin de rassembler tout ce précipité sur le filtre en le détachant du verre au moyen d'une petite plume. Si l'addition de solution molybdique à la liqueur filtrée n'y produit plus ni trouble ni précipité, on est certain que tout le phosphore a été éliminé de la liqueur.

On lave le précipité jusqu'à ce qu'une goutte, passée par ce filtre et évaporée sur une lame de platine, n'y laisse plus qu'un anneau orange presque invisible.

On dessèche le filtre sur l'entonnoir à 100°, puis on l'enlève et on en achève la dessiccation dans le creuset en porcelaine ou en platine dans lequel on avait taré le filtre seul. On le pèse enfin, et la différence de poids fournit celui du précipité molybdique. Celui-ci renferme 3,74 p.  $\%$  d'acide phosphorique ou 1,64 p.  $\%$  de phosphore.

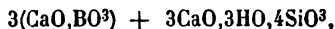
On peut le dissoudre dans l'ammoniaque et le reprécipiter par l'acide nitrique avec addition d'un peu de solution molybdique primitive.

En opérant toujours dans les mêmes conditions, on obtient des résultats très-comparables et suffisamment exacts. Ce procédé analytique par la liqueur molybdique est dû au professeur Sonnenschein, mais les instructions de M. Eggertz en ont augmenté la portée pratique.

E. K.

**Dosage direct de l'acide borique, par M. WOEHLER (1).**

Pour doser directement l'acide borique dans la datolithe,



on introduit le minéral dans une petite cornue tubulée et on le décompose par l'acide chlorhydrique en distillant à siccité. On cohobe le produit distillé (qui renferme de l'acide borique) et l'on fait digérer pendant quelque temps pour provoquer la séparation de la silice. On filtre, on lave et dans la liqueur on précipite la chaux par de l'oxalate de potasse dont on évite un trop grand excès. On filtre, on concentre et on précipite l'acide borique sous forme de fluorure double de bore et de potassium.

A cet effet, on ajoute un peu de potasse à la matière placée dans une capsule en platine; on y verse un léger excès d'acide fluorhydrique et l'on évapore le tout à siccité. Pour enlever les autres sels, il suffit de traiter la masse par une solution moyennement concentrée d'acétate de potasse. On fait digérer pendant quelque temps, puis on jette sur un filtre le fluorure double de bore et de potassium, et on l'y lave avec la même solution d'acétate potassique. On finit par un lavage à l'alcool faible pour enlever l'acétate; on fait sécher le fluorure double à 100° et l'on pèse. De ce poids, l'on déduit la proportion d'acide borique.

E. K.

**Réactif très-sensible de l'acide nitrique, par M. C. D. BRAUN (2).**

Ce réactif est le sulfate d'aniline : il est si sensible que les plus petites traces d'acide nitrique peuvent être décelées.

On verse dans un verre de montre 1<sup>cc</sup> d'acide sulfurique concentré ( $D = 1,84$ ); on y ajoute goutte à goutte un 1/2<sup>cc</sup> d'une solution de sulfate d'aniline qu'on prépare en mêlant dix gouttes d'aniline à 50<sup>cc</sup> d'acide sulfurique faible (1 p. 100 d'acide et 6 p. 100 d'eau). On prend, au bout d'une baguette de verre, une goutte de la liqueur à essayer, et on la promène au bord de la solution ainsi préparée : on souffle sur le liquide de manière à ce que le mélange se fasse peu à peu. Si la liqueur renferme des traces d'acide azotique, on voit apparaître des stries rouges et peu à peu toute la masse se colore en rose. Avec un peu plus d'acide nitrique, la coloration est d'un carmin foncé :

(1) *Chemical New's*, t. xv, n° 390, 24 mai 1867, p. 255.

(2) *Zeitschrift für analyt. Chemie*, p. 71, 1867.

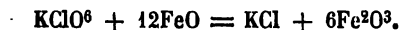
une seule goutte d'un acide nitrique très-faible détermine une coloration d'abord rouge foncé, puis brun-rouge sale.

Ce réactif permet de reconnaître des traces d'acide azotique renfermées dans l'acide sulfurique anglais, dans l'eau de puits, ainsi que dans l'eau de pluie récoltée après un orage.

Les mêmes colorations sont produites par l'acide azoteux ; il faut, pour distinguer ces deux acides, avoir, comme d'habitude, recours à l'emploi d'amidon ioduré.

**Dosage de l'acide chlorique, par M. C. STELLING (1).**

L'acide chlorique, en solution alcaline, transforme l'oxyde ferreux en oxyde ferrique :



Cette réaction peut servir au dosage de l'acide chlorique ; pour cela, on le combine à un alcali, on y ajoute un sel ferreux et de la potasse pure, et l'on fait bouillir ; après que l'oxyde ferrique a été précipité, on traite la liqueur filtrée par l'acide azotique et on y dose le chlore par la méthode ordinaire. Ce dosage est surtout avantageux lorsque l'acide chlorique est mélangé d'acide azotique. La même méthode peut servir à déterminer la quantité totale de chlore contenue dans un hypochlorite.

**Sur le dosage du soufre dans les matières organiques par le chromate de cuivre, par M. B. OTTO (2).**

Pour doser le soufre dans les matières organiques, l'auteur les brûle dans un tube à combustion avec du chromate de cuivre obtenu par précipitation. La partie antérieure du tube ne doit pas être chauffée trop fortement, la combustion doit se faire lentement et dans un tube assez large pour que le chromate ne puisse pas être chassé hors du tube. La combustion achevée, on reprend le contenu du tube par de l'acide chlorhydrique qu'on additionne d'alcool pour réduire l'acide chromique, on filtre et on précipite le sulfate de cuivre formé par du chlorure de baryum. Cette méthode a l'avantage de brûler plus complètement la matière organique que le mélange de carbonate de soude et de salpêtre ; les tubes de verre ne sont pas attaqués et l'on n'a pas à

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. vi, p. 32.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. iii, p. 604.

se préoccuper de la silice qui se combine toujours à la soude par la méthode ordinaire. Elle a en outre l'avantage d'être très-expéditive.

## CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

**Sur la réaction alcaline de quelques minéraux,**  
par M. KENNGOTT (1).

Un grand nombre de minéraux, que l'on regarde comme insolubles, se dissolvent en petite quantité dans l'eau, et l'auteur a reconnu que beaucoup d'entre eux présentent alors une réaction alcaline; l'expérience se faisait en déposant le minéral finement pulvérisé sur une feuille de papier de curcuma humectée d'eau et disposée dans un verre de montre.

Parmi les zéolithes, l'auteur a examiné l'apophyllite, la natrolite, l'analcime, la prehnite, l'harmotome, la stilbite, la desmine, la chabasie et la laumonite; tous ces minéraux présentent une réaction alcaline; la stéatite, la serpentine, la pennine, la chlorite, le clinocllore, la jeffersonite sont dans le même cas; la datolbite, la paragonite et la lépidolite ne réagissent que très-faiblement; la stemimorphite n'a aucune réaction alcaline. Parmi les silicates anhydres, la lithionite et la muscovite ont une réaction faiblement alcaline, le mica magnésien est très-alcalin; l'orthose, l'albite, la leucite, la néphéline, la pétalite et le triphane sont d'autant plus alcalins qu'ils renferment moins de silice.

L'épidote, l'anorthite, la wernérite, l'idocrase et le grenat aluminocalcaire sont alcalins, l'allochroïte ne l'est point; le pyrope et l'émeraude le sont après calcination. La tourmaline et la staurotide ne sont pas alcalines, la pinite, au contraire, l'est très-fort. L'olivine, la grammatite, l'amphibole, l'augite, la diopside, la wollastonite, ainsi que le sphène brunissent le curcuma; le zircon, au contraire, n'est pas alcalin.

La boracite, la brucite, le spinelle ont une réaction alcaline; le corindon et le diaspre, seulement après calcination dans la flamme réductrice. Les carbonates des terres alcalines ont une réaction alcaline très-prononcée, surtout la magnésie carbonatée. Il n'en est pas ainsi

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 1 et 474 (1907).

de la sidérose et de la malachite; les sulfates ne réagissent qu'après calcination. La lasulite et l'apatite n'ont pas de réaction; cette dernière la manifeste pourtant faiblement après calcination. La scheelite, la cassitérite et le rutil ne réagissent qu'après calcination dans la flamme de réduction; la fluorine, la cryolite, le sel gemme, seulement après la fusion; la sphalérite, ni avant ni après la calcination.

Pour plus de détails nous devons renvoyer le lecteur au mémoire original.

**Analyses de deux météorites, par M. HAUGHTON (1).**

1. Météorite tombée dans la soirée du 12 août 1865 à Dundrum, dans le comté de Tipperary, masse de 4 livres 14 1/2 onces, pyramide grossière, à surface noire en partie vitrifiée. Densité = 3,066 à 3,57. Elle renferme :

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Fer                         | 19,57  |
| Nickel                      | 1,03   |
| Sulfure de fer              | 4,05   |
| Silicates solubles dans HCl | 33,08  |
| Silicates insolubles        | 40,77  |
| Fer chromé                  | 1,40   |
|                             | <hr/>  |
|                             | 100,00 |

Le silicate soluble dans l'acide chlorhydrique présente la composition de l'olivine (l'attaque avait d'abord été faite par l'iode, avant de traiter les silicates par l'acide chlorhydrique).

2. Météorite de Dhurmsalla dans le Punjab, 14 juillet 1860. Structure grossière et grenue. Densité = 3,399. Elle renferme :

|                           |        |
|---------------------------|--------|
| Nickel                    | 1,54   |
| Fer                       | 6,88   |
| Fer chromé                | 4,16   |
| Sulfure de fer (FeS)      | 5,61   |
| Silicate insoluble        | 47,67  |
| Silicate soluble dans HCl | 34,14  |
|                           | <hr/>  |
|                           | 100,00 |

Ici encore, le silicate présente la composition de l'olivine.

(1) *Philos. Magaz.*, 4<sup>e</sup> sér., t. xxxii, p. 260. — *Journal für praktische Chemie*, t. cx, p. 498 (1867), n° 16.

**Sur la météorite du Colorado, par M. L. SMITH (1).**

Cette météorite, du poids de 29 livres, est d'une dureté moyenne. Densité = 7,72. Elle ne renferme pas de silicates, mais des traces de cuivre. Elle a pour composition :

|           |         |
|-----------|---------|
| Fer       | 90,61   |
| Nickel    | 7,84    |
| Cobalt    | 0,78    |
| Phosphore | 0,02    |
| Cuivre    | traces. |

On y remarque en outre de petits rognons de sulfure de fer.

Une autre météorite trouvée dans la même contrée, du poids de 500 livres, renferme beaucoup de sulfure de fer à sa surface. Elle renferme 83,9 p. % de fer, 15 de nickel, 0,83 de cobalt, 0,21 de phosphore et des traces de cuivre.

**Analyses de deux laves et d'un feldspath, par M. HAUGHTON (2).**

Les deux laves proviennent de la Nouvelle-Zélande.

1° Lave boursouflée du mont Eden, en Aukland; renferme 61,8 p. % de parties insolubles dans HCl et 38,2 de parties solubles; ne renferme que des traces de carbonates.

2° Lave caverneuse de Dunedin : 59,60 p. % de partie insoluble dans HCl; renferme beaucoup de carbonates.

|                              | I.            |                 | II.           |                 |
|------------------------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|
|                              | Partie insol. | Partie soluble. | Partie insol. | Partie soluble. |
| Silice                       | 33,20         | 13,50           | 33,00         | 9,24            |
| Acide titanique              | 1,10          | 0,31            | 0,80          | 0,30            |
| Alumine                      | 8,80          | 2,90            | 9,00          | 4,44            |
| Oxyde ferrique               | 2,14          | 0,60            | 2,09          | 4,07            |
| Oxyde ferreux                | 2,70          | 5,70            | 1,15          | 4,43            |
| Oxyde manganoux              | 0,16          | 0,10            | 0,16          | 0,10            |
| Chaux                        | 5,40          | 2,52            | 8,08          | 2,13            |
| Magnésie                     | 2,76          | 8,55            | 3,04          | 6,09            |
| Soude                        | 3,74          | 2,23            | 1,76          | 0,83            |
| Potasse                      | 0,54          | 0,23            | 0,88          | 0,21            |
|                              | <hr/>         | <hr/>           | <hr/>         | <hr/>           |
|                              | 60,54         | 36,64           | 59,60         | 31,84           |
| Eau, acide carbonique, perte | »             | »               | »             | 8,56            |

(1) *Sillim. Americ. Journ.*, 2<sup>e</sup> sér., t. XLII, p. 218. — *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 499 (1867), n<sup>o</sup> 16.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 501 (1867), n<sup>o</sup> 16.



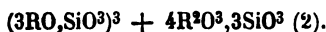
3° *Orthose verte* du Groënland, en beaux cristaux :

|                |        |
|----------------|--------|
| Silice         | 64,40  |
| Alumine        | 18,96  |
| Oxyde ferrique | 1,04   |
| Chaux          | 0,45   |
| Magnésie       | 0,14   |
| Soude          | 2,35   |
| Potasse        | 13,07  |
|                | <hr/>  |
|                | 100,41 |

## Analyse de quelques minéraux du Wermland (Suède).

par M. IGELSTROEM (1).

*Epidote manganifère* ou *piémontite*. Ce minéral, connu jusqu'à présent seulement en masses cristallines radiées, a été trouvé en prismes hexagonaux bien formés, appartenant au système monoclinique; ses caractères sont ceux qu'on observe dans les échantillons de Saint-Marcel en Piémont (4,85 p.  $\frac{0}{0}$  d'oxyde de manganèse) :



*Richterite* (hornblende manganifère). Elle ne se distingue de la hornblende très-alkaline de Langbans, analysée par M. Michaelson, qu'en ce qu'elle renferme deux fois plus de manganèse, soit 11,37 p.  $\frac{0}{0}$ .

*Cataspilite*. Se trouve disséminée en fragments pisiformes dans les veines de chlorite grise; elle possède la forme de la cordiérite dont elle paraît être une transformation. Sa couleur est gris cendré; elle est translucide sur les bords. Exposée à l'air, elle prend d'abord une apparence nacrée, puis devient rouge. L'acide chlorhydrique l'attaque. Elle renferme :

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| Silice                             | 49,05 |
| Alumine et un peu d'oxyde ferrique | 28,95 |
| Chaux                              | 7,43  |
| Magnésie                           | 8,20  |
| Potasse                            | 6,90  |
| Soude                              | 5,25  |
| Perte au feu                       | 3,22  |

Sa formule correspond à



*Hyalophane*. Accompagne l'épidote manganifère; ressemble au feld-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 432 (1867), n° 15.

(2)  $2\text{SiO}_3 = 3\text{SiO}_2$  ou  $4\text{SiO}_3 = 3\text{SiO}_2$ .

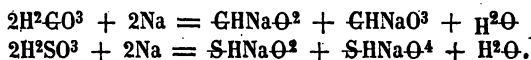
spath rouge, contient moins de baryte (9,56 p. %) que l'hyalophane du Binnenthal. La roche qui l'accompagne est également une hyalophane, encore moins riche en baryte (3,30 p. %).

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Synthèse des acides formique et hyposulfureux,**

par M. A. DUPRÉ (1).

L'amalgame de sodium transforme l'acide sulfureux en acide hyposulfureux, comme il transforme l'acide carbonique en acide formique :



Cette transformation de l'acide sulfureux a lieu, comme on sait, par l'action du zinc. L'auteur a cherché vainement à obtenir l'acide formique par ce moyen; il a ensuite tenté cette synthèse par l'action du charbon sur le carbonate de potassium, synthèse analogue à celle de l'acide hyposulfureux par l'acide sulfureux et le soufre. Il a en effet obtenu de petites quantités d'acide formique en chauffant pendant 22 à 60 heures du carbonate de potassium avec du charbon, à 100°; dans des tubes scellés; la liqueur acidulée et distillée a fourni de l'acide formique. L'auteur s'est assuré que le charbon seul et le carbonate employés ne donnaient pas d'acide formique dans les mêmes circonstances.

**Le produit de l'action de l'iodure de phosphore sur l'acide picrique aqueux est-il de l'iodure de picrammonium ou de l'hydrate de triamidophénol,** par M. GAUHE (2).

L'auteur combat les conclusions auxquelles est arrivé M. Heintzel relativement à ce composé (3). Il a trouvé qu'en se conformant à la manière d'opérer de M. Lautemann, on obtient facilement de l'iodure de picrammonium pur,  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^3\text{I}^3$  (4).

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. v, p. 291. — *Zeitschrift für Chemie*, t. III, p. 510.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 303 (1867), n° 13.

(3) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 124. Août 1867.

(4) C = 6; O = 8.

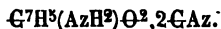
En opérant comme le fait M. Heintzel, également avec l'iodure de phosphore et l'eau, on obtient de même de l'iodure de picrammonium et non de l'iodhydrate de triamido-phénol. Seulement l'auteur admet que le produit de M. Heintzel est impur et qu'il renferme de l'acide phosphorique. C'est cette quantité d'acide phosphorique dans le produit analysé qui diminue la quantité de carbone, d'hydrogène et d'iode. Nous ne suivrons pas l'auteur dans les détails d'analyse contenus dans sa réfutation; les faits qu'il a observés confirment les recherches de M. Lautemann.

**Oxydation de l'acide formique, par M. CHAPMANN (1).**

Dans l'ancien procédé de préparation de l'acide formique, par l'oxydation de l'amidon, etc., le rendement est d'autant plus faible que la réaction est plus lente. Cela tient, ainsi que l'auteur s'en est assuré directement, à ce que l'acide formique s'oxyde lui-même pour se transformer en eau et acide carbonique. Lorsqu'on chauffe lentement de l'acide chromique avec du formiate de baryum, celui-ci est entièrement décomposé.

**Action du cyanogène sur l'acide amidobenzoïque,**  
par M. P. GRIESS (2).

L'auteur, en collaboration avec M. Leibius, a obtenu anciennement une combinaison de cyanogène et d'acide amidobenzoïque (3). Cette combinaison, qui est un acide, peut être envisagée comme



L'auteur a repris l'étude de ce composé, qui se forme lorsqu'on dirige un courant de cyanogène dans une solution alcoolique d'acide amidobenzoïque; il se dépose à l'état d'un précipité cristallin jaune foncé, et les eaux-mères déposent après quelques semaines de nouveaux cristaux qui constituent deux combinaisons remarquables. Ces deux combinaisons peuvent être séparées par l'eau bouillante: l'une d'elles reste à l'état d'une poudre cristalline, tandis que l'autre se dissout et se dépose de nouveau par le refroidissement en aiguilles blanches.

Pour purifier le composé insoluble, on le dissout dans l'acide chlor-

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2<sup>e</sup> sér., t. v, p. 289. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 511.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 533.

(3) *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 182 (1860).

hydrique, on décolore par le noir animal et on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité formé soit dissous, puis on neutralise par l'acide acétique; la combinaison se dépose alors en masse amorphe qui cristallise peu à peu et qu'on lave à l'eau froide. Ce composé renferme



on peut l'envisager comme une double molécule d'acide amidobenzoïque dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par du cyanogène :



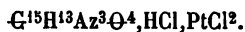
Ce composé, comme l'acide amidobenzoïque, peut se combiner aux bases et aux acides. Le sel de baryum



cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'eau bouillante. Le chlorhydrate

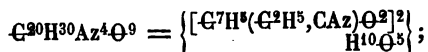


forme des cristaux grenus solubles dans l'eau, peu solubles dans l'acide chlorhydrique. Sa solution donne avec le bichlorure de platine un précipité qui renferme



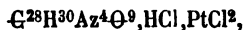
L'acide azotique le transforme en un composé nitré qui n'a plus de propriétés basiques; le sulfure d'ammonium le transforme en une combinaison amidée cristallisable en aiguilles jaune verdâtre.

L'autre combinaison se purifie par des cristallisations dans l'eau bouillante; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et renferme



elle paraît être un dérivé cyanéthylé.

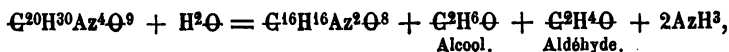
Les acides étendus et les alcalis dissolvent ce composé sans l'altérer; il forme un chloroplatinate



cristallisable en belles lamelles jaunes. Si l'on chauffe ses solutions alcalines ou acides, il se transforme en un nouvel acide



peut-être d'après l'équation :



seulement l'auteur n'est pas encore sûr de la formule :



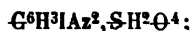
Ce composé est très-altérable; lorsqu'on l'évapore à sec, au bain-marie, il laisse une masse semblable à de la cire, soluble dans la potasse; un acide ajouté à cette solution alcaline en précipite un nouvel acide presque insoluble dans l'eau et cristallisable dans l'alcool en tables quadrangulaires.

L'auteur a également fixé du cyanogène sur d'autres acides amidés. L'acide anthranilique, isomère de l'acide amidobenzoïque, donne, dans les mêmes circonstances, quatre nouveaux composés.

Sur quelques nouveaux dérivés de substitution de la benzine,  
par M. P. GRIESS (1).

Les bases  $\beta$ -iodaniline,  $\beta$ -bromaniline et  $\beta$ -chloraniline découvertes par l'auteur donnent des  $\beta$ -diazobenzols isomères avec les  $\alpha$ -diazobenzols obtenus par l'action de l'acide azoteux sur les bases  $\alpha$ -iodaniline,  $\alpha$ -bromaniline et  $\alpha$ -chloraniline, de M. Hofmann. L'auteur n'en fait connaître que quelques dérivés :

*Bêta-diiodobenzol*  $\text{C}^6\text{H}^4\text{I}^2$ . Il se forme par l'action de l'acide iodhydrique sur le sulfate de bêta-diazobenzol



c'est une huile brune qui se concrète facilement; on le purifie par un lavage à la potasse et une distillation; il cristallise en lamelles blanches fusibles à 94° (l' $\alpha$ -biiodobenzol fond à 130°).

*Bêta-bibromobenzol*  $\text{C}^6\text{H}^4\text{Br}^2$ . Il se forme en chauffant le perbromure de bêta-diazobromobenzol avec de la soude; il ne se concrète pas encore à quelques degrés au-dessous de 0° (la combinaison  $\alpha$  fond à 89°).

Le *bêta-chlorobromobenzol*  $\text{C}^6\text{H}^4\text{BrCl}$  s'obtient par la distillation sèche du chloroplatinate de bêta-diazobromobenzol avec de la soude :



il est oléagineux. L' $\alpha$ -chlorobenzol, déjà décrit par l'auteur, cristallise en lamelles fusibles à 65°.

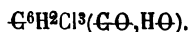
(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 536.

**Sur les produits de substitution du toluène,**  
par MM. BEILSTEIN et KUHLEBERG (1).

La théorie indique quatre toluènes trichlorés isomères :



Le premier, étudié par M. Limpricht, se forme par l'action du chlore sur le toluène, en présence de l'iode; il fond à 76° et bout à 235°. D'après M. Janasch, l'acide chromique le transforme en *acide trichloro-dracylique*

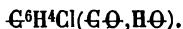


Le second, obtenu d'abord par MM. Schischkoff et Roesing, échange facilement ses 3 atomes de chlore; il bout à 218°.

Le chlorure de dichlorobenzyle  $C^6H^3Cl^2(GH^2Cl)$  s'obtient en traitant par le chlore, en présence d'iode, le chlorure de benzyle  $C^6H^5(GH^2Cl)$  ou mieux, le toluène bichloré  $C^6H^3Cl^2(GH^3)$  par le chlore à l'ébullition. Il bout à 244° sans décomposition. Il cède facilement un atome de chlore, par exemple à l'acétate de potasse en solution alcoolique; il donne dans ce cas l'acétate de dichlorobenzyle



Le chlorure de benzylal chloré  $C^6H^4Cl(GHCl^2)$  se forme lorsqu'on traite par le chlore, en présence d'iode, le chlorure de benzylal (chlorure d'essence d'amandes amères), ou en saturant de chlore le toluène monochloré bouillant; il bout vers 221°. Il ne renferme qu'un seul atome de chlore fortement rivé. Traité par l'acide chromique, il donne facilement de l'*acide parachlorobenzoïque*



Le chlorure de benzylal  $C^6H^5(GHCl^2)$  forme avec l'acide azotique un composé nitré oléagineux se décomposant par l'ébullition. Traité par l'acide chromique il donne l'*acide nitrobenzoïque*, ce qui est remarquable, attendu que le chlorure de chlorobenzylal donne l'*acide parachlorobenzoïque*. L'hydruide de nitrobenzoïle donne également par l'oxydation de l'acide nitrobenzoïque.

Le benzonitrile, traité par l'acide azotique, donne le nitrobenzonitrile de Gerhardt, identique avec le nitrile de l'acide nitrobenzoïque. Lorsqu'on dissout le nitrobenzonitrile dans l'alcool, que l'on sature par l'ammoniaque, puis par l'hydrogène sulfuré, il se dépose beaucoup de soufre; le liquide évaporé, traité par l'acide chlorhydrique étendu,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 513.

puis par l'ammoniaque, et agité avec de l'éther, donne de l'*acide amidobenzotique* qui reste en solution aqueuse, et une huile jaune soluble dans l'éther, peut-être de l'amidobenzonitrile.

**Sur les combinaisons du protochlorure de platine avec l'amylène et le propylène, par M. C. BIRNBAUM (1).**

L'auteur a cherché à obtenir les combinaisons du chlorure platineux avec les homologues de l'éthylène (2). Comme on ne connaît pas le méthylène à l'état de liberté, l'auteur a cherché à obtenir sa combinaison d'après la méthode de Zeise en traitant l'alcool méthylique par le chlorure platinique; celui-ci est bien réduit à l'état de protochlorure, mais il ne se forme pas de composé méthylénique.

Lorsqu'on fait agir le propylène, préparé par l'action de la potasse sur l'iodure d'allyle, sur le chlorure platineux dissous dans l'acide chlorhydrique, on remarque les mêmes phénomènes qu'avec l'éthylène. La solution, saturée de propylène, fut additionnée de chlorure de potassium et évaporée doucement. Il se forme d'abord des cristaux de chloroplatinite de potassium, puis des aiguilles jaunes qui, soumises à une nouvelle cristallisation, fournissent des cristaux tabulaires isomorphes avec la combinaison éthylénique et présentant les mêmes caractères. La solution de ce sel donne par l'ammoniaque un précipité floconneux jaune; par l'ébullition, elle se décompose en donnant une poudre noire de platine métallique, etc. Ces cristaux ont pour composition :



Pour produire la combinaison amylénique correspondante, on fit chauffer au bain-marie, dans un vase fermé, de l'amylène avec du chlorure platineux en solution chlorhydrique dans l'alcool; la combinaison eut lieu et l'auteur obtint un sel cristallisé en ajoutant du chlorure de potassium à la liqueur; seulement ce composé était très-instable. L'auteur a cherché ensuite à l'obtenir en faisant agir le bichlorure de platine sur l'alcool amylique dans un appareil distillatoire. Le liquide distillé était acide et renfermait de l'hydrure de valéryle, comme c'était presumable; le résidu renfermait du platine réduit et une liqueur limpide, brun foncé. En agitant ce liquide avec une solution de chlorure de potassium, il se sépara du chloroplatinite de potassium et il se forma à la surface de séparation des deux disso-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 518.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 335 (1867).

lutions un précipité ressemblant à l'iodure de plomb. Ce composé, que l'auteur n'a pu obtenir en cristaux plus volumineux, renferme



et possède les caractères de la combinaison éthylénique.

L'auteur n'a pas réussi à combiner le protochlorure de platine avec l'oxyde de carbone, ni à obtenir avec le chlorure stanneux des composés analogues aux précédents.

**Sur l'acétylène, par M. RIETH (1).**

L'acétylène, comme l'a montré M. Berthelot, se forme dans la plupart des combustions incomplètes. La combustion de l'éther, par exemple, opérée dans une éprouvette, donne naissance à ce produit dont on peut facilement constater la présence par une solution de chlorure cuivreux versée dans l'éprouvette. La combustion incomplète du gaz, telle qu'elle se produit avec les lampes de Bunsen lorsque, par accident, la flamme vient à brûler dans l'intérieur de la cheminée, en produit des quantités très-considérables qui ont permis à l'auteur de préparer en 12 heures 100 grammes d'acétylénure d'argent. A cet effet, il provoque dans la lampe Bunsen la combustion intérieure du gaz, et dispose au-dessus du bec un entonnoir communiquant avec une série de flacons renfermant une solution ammoniacale d'argent, et enfin un aspirateur. Pour utiliser tout l'acétylène qui se produit, on peut faire communiquer l'entonnoir avec une seconde série de flacons et un second aspirateur. La combinaison argentique ainsi obtenue a tous les caractères de l'acétylénure d'argent de M. Berthelot; seulement elle est d'un blanc sale au lieu d'être foncée. C'est surtout à l'éthylène que contient le gaz qu'est due la formation de l'acétylène, comme l'a constaté directement l'auteur; le gaz des marais en donne aussi dans les mêmes conditions, mais beaucoup moins.

On peut démontrer très-rapidement la formation de l'acétylène, dans un cours, par la combustion incomplète du gaz, en renversant un ballon au-dessus d'une lampe de Bunsen brûlant intérieurement, et versant ensuite dans le ballon une solution de chlorure cuivreux; les parois du ballon se recouvrent aussitôt d'une couche épaisse de la combinaison cuivreuse.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 598.



**Production artificielle de la coumarine, par M. PERKIN (1).**

La coumarine, le principe aromatique cristallin de la fève de tonka, fut analysée par MM. Delalande et Bleibtreu, qui lui assignèrent pour formule  $C^9H^6O^2$ . Chauffée avec de la potasse, elle assimile l'équivalent d'eau et se convertit en acide coumarique  $C^9H^8O^3$ . Enfin l'acide coumarique fondu avec de la potasse hydratée donne naissance aux acides salicylique et acétique avec dégagement d'hydrogène. C'est cette dernière transformation qui fait considérer la coumarine comme un dérivé du salicyle. M. Perkin, occupé de recherches sur les dérivés salicyliques, a cherché à établir la constitution de la coumarine en la reproduisant artificiellement au moyen d'une combinaison salicylique. Il y réussit, en effet, en faisant réagir l'anhydride acétique sur un dérivé sodique du salicyle. Il obtient ainsi un très-beau produit cristallin, présentant l'odeur et la composition de la coumarine, donnant naissance, par la potasse, à un acide en apparence identique avec l'acide coumarique et se convertissant, par fusion avec la potasse, en acide salicylique. Ce ne peut donc être que de la coumarine artificielle.

E. K.

**Sur les relations entre les tannins, les glucosides, les phlobaphènes et les résines, par M. HLASIWETZ (2).**

L'auteur considère d'abord le dédoublement de quelques tannins, acide tannique, caféannique, etc., quercitrine et rutine, en sucre et en acide gallique, acide caféique, etc., et quercétine; puis l'action de la potasse sur ces dérivés et sur quelques autres principes : l'acide gallique se transforme en acide pyrogallique et acide carbonique; l'acide caféique, le rouge de quinine et le rouge quinoïque en acide protocatéchucique et acide acétique; enfin la quercétine, la maclurine, la lutéoline, la catéchine et quelques autres en acide protocatéchucique et phloroglucine.

L'auteur ne pense pas qu'il faille considérer les tannins comme de véritables glucosides; ces derniers sont tous cristallisables, les tannins sont amorphes; les tannins se dédoublent bien plus lentement et leur dédoublement est accompagné de la formation de produits accessoires, acides glucique, apoglucique, etc. Les tannins sont peut-être des composés parallèles aux glucosides, mais renfermant de la dextrine ou des

(1) *Chemical New's*, t. xv, n° 390, 24 mai 1867, p. 258.(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 483.

principes gommeux à la place du sucre; peut-être quelques-uns renferment-ils de la mannite. L'auteur partage tous ces composés en plusieurs groupes.

I. *Glucosides*. Donnent du glucose; le dédoublement a lieu sous l'influence des acides minéraux étendus (et des ferments).

α. Arbutine, hélicine, rubérythrine, salicine..., donnant 1 molécule de glucose et 1 molécule de l'autre produit de dédoublement.

β. Daphnine, esculine, jalapine, etc., donnant plus de 1 molécule de glucose.

γ. Populine, benzohélicine, gratioline (?) bryonine, ononine..., donnant 1 molécule de glucose et 2 molécules de l'autre produit.

II. *Phloroglucides*. Composés donnant de la phloroglucine, sous l'influence des alcalis caustiques et des acides minéraux concentrés.

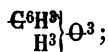
III. *Phloroglucosides*. Donnant à la fois du glucose et de la phloroglucine : phlorhizine, quercitrine, robinine, rutine..

IV. *Gummides*. Donnant du glucose : tannin (?); acide carminique (?).

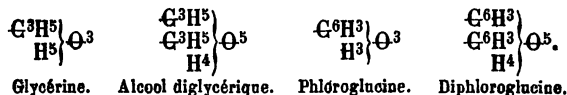
V. *Mannides*. Donnant un dérivé de la mannite : quinovine, acide caféannique (?).

VI. *Glucosides azotés*. Amygdaline, solanine, indican, chitine.

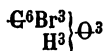
Si l'on considère, avec M. Wurtz, la phloroglucine comme renfermant un radical triatomique, on peut l'écrire



les hydracides la transforment en diphloroglucine comparable à l'alcool diglycérique de M. Lourenzo :



Elle donne un bromure



et des dérivés renfermant des radicaux d'acide; elle fournit une amine (2) comparable à la glycéramine

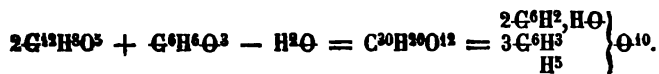


Le morin se rattache très-étroitement à la phloroglucine; il se trans-

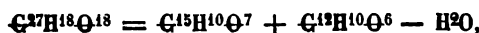
(1) Voir *Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 459 (1861).

forme en ce produit par l'action de l'hydrogène naissant. La diphloriglucine  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^3$  renferme  $\Theta$  de moins que l'hydrate de morin  $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^4$  : c'est la diphloriglucine dans laquelle H a été remplacé par  $\text{H}\Theta$ .

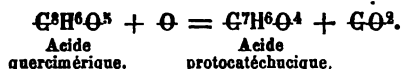
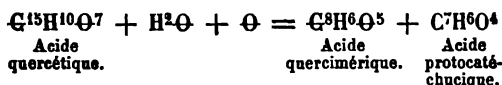
La *paradatiscétine*  $\text{C}^{15}\text{H}^{10}\text{O}^6$  résultant de la décomposition de la quercétine par la potasse peut être, si l'on double sa formule, considérée comme de la dimorinphloroglucine :



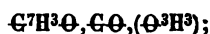
La *quercétine*, qui d'après MM. Hlasiwetz et Pfaundler est une combinaison de morin et d'*acide quercétique*,



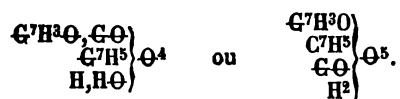
donne, lorsqu'on la décompose par la potasse, de l'*acide quercétique*, de l'*acide quercimérique* et de l'*acide protocatéchucique* :



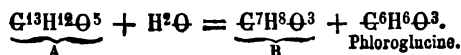
D'après M. Barth l'*acide catéchucique* est tribasique et dérive d'un radical  $\text{C}^7\text{H}^3\Theta$  dérivant d'un radical  $\text{C}^7\text{H}^5$ . On peut alors envisager l'*acide quercimérique* comme de l'*acide carboxyprotocatéchucique*



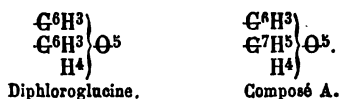
et l'*acide quercétique* aurait pour formule :



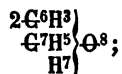
En agissant sur la quercétine, l'amalgame de sodium donne de la phloroglucine et deux produits qu'on peut séparer par l'acétate de plomb. L'un, A, renferme  $\text{C}^{13}\text{H}^{12}\text{O}^5$ ; il est peu soluble et cristallisable. L'autre, B, est plus soluble, cristallise difficilement et renferme  $\text{C}^7\text{H}^8\text{O}^3$ . Le premier, fondu avec de la potasse, prend  $\Theta^2$  et donne de la phloroglucine et de l'*acide protocatéchucique*. Traité par une solution de potasse, il donne le corps B et de la phloroglucine :



Le corps B  $C^7H^5(O^3H^3)$  s'oxyde facilement pour donner de l'acide protocatéchucique  $C^7H^5O(O^3H^3)$ . Le composé A peut être envisagé comme un homologue de la diphloroglucine :

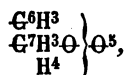


Oxydé par la potasse, le corps A donne de l'acide morintannique comme la maclurine et la catéchine. L'auteur représente la composition de la *catéchine* par

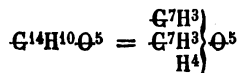


c'est-à-dire qu'elle renferme de la phloroglucine  $C^6H^6O^3$  en plus que A.

En représentant la maclurine par la formule

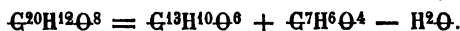


on voit facilement qu'elle doit se dédoubler en acide protocatéchucique et phloroglucine, en fixant  $H^2O$ . L'hydrogène naissant transforme la maclurine en machromine



et en deux molécules de phloroglucine. En employant l'amalgame de sodium, on obtient la composé  $C^{14}H^{12}O^5$ .

La *lutéoline*, d'après M. Rochleder, se décompose comme la maclurine sous l'influence de la potasse; on peut l'envisager comme résultant de l'union de la maclurine avec l'acide protocatéchucique :

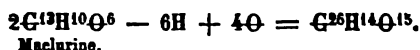


*Phlobaphène*. L'écorce des arbres renferme une substance brune, anhydre, soluble dans les alcalis d'où les acides la précipitent en flocons bruns. MM. Staehlin et Hofstetter ont donné à ce corps le nom de phlobaphène. Les réactions de ce corps montrent qu'il a une constitution et une origine analogues à celles des produits résultant de certains tannins; ainsi le rouge cinchonique et le phlobaphène du quinquina sont sinon identiques, du moins très-voisins; la potasse les transforme tous deux en acide protocatéchucique.

Le phlobaphène du *Pinus silv.* a presque la même composition que

celui du quinquina ; on le retire de l'écorce en traitant celle-ci par de l'ammoniaque faible et précipitant par l'acide chlorhydrique. Fondu avec de la potasse, il donne de l'acide protocatéchucique, mais point de phloroglucine. D'autres phlobaphènes donnent en outre de la phloroglucine, tels sont ceux de la racine de fougère, de ratanhia, de châtaigne.

Lorsqu'on chauffe à 90° de la maclurine avec de l'acide sulfurique, il se forme vers 170° une substance brune, amorphe, qui se sépare lorsqu'on verse la solution acide dans de l'eau ; ce précipité lavé, redissous dans l'ammoniaque, reprécipité par de l'acide chlorhydrique et lavé par décantation avec beaucoup d'eau, renferme, après avoir été séché à 130°,  $C^{26}H^{14}O^{15}$ .



Mais ce produit, fondu avec de la potasse, ne donne plus ni acide protocatéchucique ni phloroglucine. Si au lieu de chauffer la maclurine avec de l'acide ruflimorique, on la laisse digérer à froid, on obtient de l'acide sulfurique, comme l'a observé autrefois M. Wagner. L'acide ruflimorique produirait probablement de l'acide protocatéchucique et de la phloroglucine, et se rattacherait alors au second groupe des phlobaphènes.

**Remarques sur le baume de copahu, par M. FLUCKIGER (1).**

L'auteur a recherché s'il existe entre les acides cristallisables dérivés du baume de copahu les mêmes relations qu'entre l'acide abiétique et la colophane ou les autres résines des abiétinées, d'où cet acide dérive par fixation d'eau. Il a en conséquence repris l'étude de l'acide abiétique et de l'acide copahuvique ; nous ne pouvons reproduire que les conclusions de son mémoire :

L'acide abiétique est un acide cristallisable, bien caractérisé, qu'on retire facilement de la colophane.

M. Maly pense que l'acide abiétique contenu dans les résines de toutes les abiétinées est identique avec celui qu'on obtient artificiellement. L'auteur fait remarquer que ces acides diffèrent au moins par la forme cristalline.

L'acide pimarique, retiré du *Pinus maritima*, est certainement différent de l'acide abiétique.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 235 (1867), n° 12.

Les différentes sortes de copahu fournissent plusieurs acides cristallisables [comme les térébenthines des conifères; mais ces acides ne peuvent pas, comme l'acide abiétique, être envisagés comme des hydrates des résines elles-mêmes.

L'acide copahuviq est différent de l'acide abiétique et sa présence est sans influence sur l'action qu'exerce la potasse sur le baume de copahu.

Les différents baumes de copahu n'ont pas le même pouvoir rotatoire; les uns sont dextrogyres, les autres sont lévogyres, et par leur mélange on peut obtenir des baumes inactifs sur la lumière polarisée. Ce pouvoir rotatoire paraît dû particulièrement à l'acide copahuviq.

L'huile de ricin peut facilement être retrouvée dans le baume de copahu, même lorsque ce dernier n'en renferme que 1 p.  $\frac{1}{10}$ . Par la digestion avec de l'alcool à chaud, le baume se dissout, et par le refroidissement il se forme deux couches : la couche inférieure renferme la résine; la couche supérieure, l'alcool et une huile essentielle, en même temps que l'huile de ricin s'il y en a. Par l'évaporation, cette dernière reste comme résidu. On peut aussi reconnaître aisément si le baume de copahu est falsifié par de la résine de gurju : on dissout le baume dans de la benzine et on ajoute de l'alcool amylique; la résine de gurju se sépare alors en flocons blancs.

#### Formation de résines artificielles, par M. BARTH (1).

Les recherches de l'auteur ont porté sur les essences de térébenthine, de lavande et de genièvre. Ces essences furent traitées par de la potasse alcoolique, et le liquide jaune foncé résultant fut évaporé au bain-marie, le résidu traité par l'acide sulfurique étendu et épuisé par de l'éther. L'éther ayant été distillé, il resta une masse résineuse. Après 3 à 4 heures d'action de la potasse, 10 à 15 p.  $\frac{1}{10}$  environ de l'essence se trouvèrent transformés en une résine dure, cassante, ressemblant à la colophane. Le camphre donne également une résine, et celle-ci se forme toujours en petite quantité dans la préparation de l'acide camphorique d'après la méthode de M. Berthelot. Cette résine est d'un jaune d'or, tout à fait inodore après avoir été chauffée vers  $100^{\circ}$ ; elle reste longtemps poisseuse. La résine de térébenthine et de lavande renferme  $C^{20}H^{30}O^3$ ; celle du camphre,  $C^{20}H^{30}O^2$ . La résine de térébenthine est difficilement attaquée par la potasse et n'est que len-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 508.

tement oxydée. Les produits d'oxydation sont les acides gras inférieurs et des composés analogues à l'acide camphorésinique.

Sur l'action du brome sur les nitriles, par M. C. ENGLER (1).

Le brome agit plus facilement sur le propionitrile préparé avec le sulféthylate de potasse et le cyanure de potassium que sur celui obtenu par l'action de l'anhydride phosphorique sur la propionamide.

Le même fait a lieu aussi pour l'acétonitrile suivant qu'il est préparé par l'une ou l'autre méthode. L'auteur attribue ce fait à la présence d'une matière qui accompagne les nitriles et dont il n'est pas possible de les débarrasser lorsqu'on fait usage du premier de ces procédés.

Lorsqu'on fait chauffer 10 parties de propionitrile avec 1 partie de brome en vase clos au bain-marie jusqu'à ce que tout le brome soit absorbé et qu'on en ajoute encore, de sorte que pour une molécule de propionitrile il y ait une molécule de brome, l'action continue d'elle-même sans qu'on ait besoin de chauffer, et il se forme du bromhydrate de propionitrile monobromé

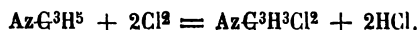


C'est une masse cristalline déliquescente, fusible à 64° et volatile à 72. Une partie se décompose en donnant de l'acide bromhydrique, du bromure d'ammonium et du charbon. La partie sublimée constitue des croûtes cristallines blanches groupées en étoiles. A l'air humide le composé tombe en déliquescence, il se produit du bromure d'ammonium, de l'acide bromhydrique et de la dipropionamide monobromée.

On voit donc que l'action du brome peut être exprimée par l'équation suivante :



et qu'elle diffère de celle que produit le chlore (2). On a en effet dans ce dernier cas :



Le brome agit à chaud sur le butyronitrile obtenu par l'action de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 65. [Nouv. sér., t. LXVI.] Avril 1867.

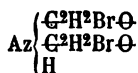
(2) *Voy. Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 267 (1865).

l'acide phosphorique anhydre sur la butyramide en produisant du bromhydrate de butyronitrile bromé



qui est une matière sublimable et qui rappelle le composé propionique décrit ci-dessus.

*Action de l'eau sur les bromhydrates de nitriles bromés.* L'auteur a déjà décrit (1) une matière obtenue par l'action de l'air humide sur le bromhydrate d'acétonitrile bromé et à laquelle il n'a pu assigner de formule rationnelle. Mais après avoir examiné la réaction analogue pour le propionitrile, il a reconnu que ce corps est de la diacétamide monobromée



Pour la préparer, on chauffe au bain-marie 5 parties de brome avec 1 partie d'acétonitrile, on dissout dans un peu d'alcool et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il y ait un trouble persistant; au bout de quelque temps, il se dépose des aiguilles cristallines de diacétamide monobromée qui fond à 98° et commence à se décomposer à 130°.

*Dipropionamide monobromée.* On l'obtient en faisant agir molécules égales de brome et de propionitrile l'un sur l'autre et faisant bouillir la masse obtenue avec de l'eau. La dipropionamide monobromée constitue des aiguilles cristallines blanches appartenant probablement au système clinorhombique, fusibles à 148° et se décomposant à 152°, solubles dans l'eau bouillante. La solution alcoolique ne précipite pas l'azotate d'argent. Une ébullition prolongée avec de l'eau détermine une altération; la diacétamide monobromée est détruite plus facilement encore dans ce cas.

Lorsqu'on fait bouillir la dipropionamide monobromée avec de la potasse de concentration moyenne, il se produit un sel d'un nouvel acide en même temps que de l'ammoniaque et du bromure de potassium.

L'analyse du sel d'argent de cet acide a conduit à la formule :

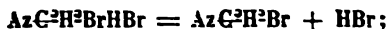


La *dibutyramide monobromée*  $\text{Az}(\text{C}^4\text{H}^6\text{BrO})^2\text{H}$ , préparée comme les deux amides décrites plus haut, ressemble en tous points à ses homologues.

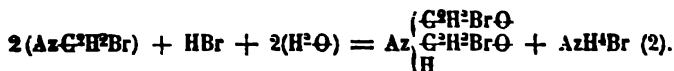
(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2<sup>e</sup> sem., p. 149 (1865).



Dans son premier Mémoire (1), l'auteur a considéré les composés que nous venons de décrire comme des dibromures : aujourd'hui il les envisage comme des bromhydrates de nitriles bromés. En effet, lorsqu'on fait réagir sur une solution alcoolique de ces composés de l'azotate d'argent en solution alcoolique, la moitié du brome environ est éliminée; de plus, la production des diamides monobromées reçoit une explication facile à concevoir. Il se sépare d'abord HBr :

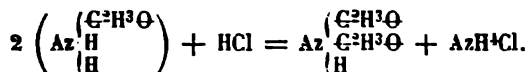


1 molécule HBr, ainsi que 2 de  $\text{H}^2\text{O}$ , agissent ensuite sur 2 molécules de nitrile bromé :

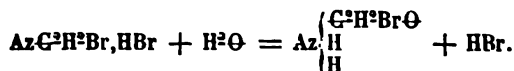


(1) *Loc. cit.*

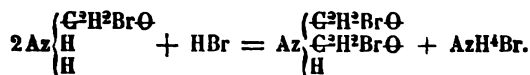
(2) L'auteur rappelle la réaction qu'a fait connaître M. Strecker et dans laquelle, sous l'influence de HCl, une monamide se transforme en diamide, en même temps qu'il se produit du sel ammoniacal :



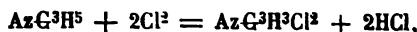
La même interprétation peut s'appliquer à la formation des diamides de l'auteur, car on peut admettre que l'eau transforme le bromhydrate de nitrile bromé en monamide bromée; on aurait :



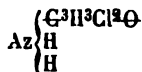
et 2 molécules de cette monamide, sous l'influence de HBr, fourniraient la diamide et du bromure d'ammonium :



Le brome et le chlore n'agissent pas de la même manière sur les nitriles. M. R. Otto (*Répertoire de Chimie pure*, t. III, p. 257, et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 293 [1865]) a fait voir qu'avec le chlore il se produit deux isomères du propionitrile bichloré :



et en outre, de la propionamide bichlorée



dont la formation est probablement due à la présence de l'eau.

**Sur l'oxydation de l'alcool absolu en présence des hydrocarbures et autres matières riches en carbone, et sur la formation simultanée du peroxyde d'hydrogène, par M. SCHENBEIN (1).**

L'auteur a fait voir précédemment (2) que l'alcool absolu donne du peroxyde d'hydrogène sous l'influence de l'oxygène insolé et que les hydrocarbures absorbent l'oxygène de telle sorte qu'une portion de cet oxygène se combine chimiquement, tandis qu'une autre portion y reste dans un état de mobilité qui lui permet de se transporter facilement sur d'autres substances.

Il a recherché si cette action des hydrocarbures facilitait l'oxydation de l'alcool absolu. En agitant au soleil 75 grammes d'alcool absolu avec 25 grammes d'essence de térébenthine dans un grand flacon rempli d'oxygène, il se forme rapidement une quantité de peroxyde d'hydrogène due seulement au transport de l'oxygène de l'essence sur l'alcool. L'auteur admet que l'essence polarise l'oxygène en  $\dot{O}$  et  $\bar{O}$  qui se porte ainsi sur l'essence et sur l'alcool, formant d'un côté des résines et des acides, de l'autre un oxyde de camphène (antozonide) et du peroxyde d'hydrogène. Ce partage de l'oxygène rendu actif, entre la substance active et une substance oxydable, a lieu encore dans beaucoup d'autres cas. Le pétrole et la résine blanche agissent comme l'essence de térébenthine.

**Sur une matière phosphorescente du bois de Cuba,**  
par M. GOPPELSROEDER (3).

L'auteur a découvert cette matière dans une couleur d'impression renfermant une laque de Cuba ; il décrit le procédé qu'il a suivi pour l'extraire de cette composition ainsi que de la laque aluminique du bois de Cuba. Nous ne décrivons que la marche à suivre pour l'extraire directement du bois de Cuba. On épuise le bois à l'eau bouillante et l'on évapore à sec, au bain-marie, la décoction ainsi obtenue. Cet extrait, étant mis en digestion avec de l'alcool bouillant, s'y dissout en partie en donnant une liqueur rouge grenat par transparence, et vert foncé par réflexion ; cette fluorescence disparaît par l'addition d'acide chlorhydrique et reparait après neutralisation. La partie non dissoute dans l'alcool pur s'y dissout entièrement après addition d'a-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. c, p. 469 (1867), n° 8.

(2) *Voy. Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 238 (1867).

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. ci, p. 408 (1867), n° 15.

cide chlorhydrique, en donnant une liqueur bien moins fluorescente, mais qui le devient lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque.

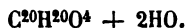
La solution alcoolique étendue d'alcool et faiblement fluorescente acquiert une fluorescence très-belle lorsqu'on y ajoute une solution d'alun.

On obtient de même des solutions fluorescentes lorsqu'on reprend l'extrait aqueux par l'éther ou par l'alcool amylique. Toutes ces solutions, qui sont peu fluorescentes, le deviennent à un haut degré par l'addition d'un sel d'alumine. Il en est de même de la décoction aqueuse elle-même.

Le bois de Cuba renferme deux principes, le morin et la maclurine étudiés par MM. Hlasiwetz et Pfaundler. Ces savants ont déjà attiré l'attention sur le dichroïsme du morin cristallisé et de sa dissolution additionnée d'alun. La fluorescence des solutions de Cuba est très-prononcée, et l'on peut rapidement obtenir une liqueur fluorescente en agitant ce bois avec de l'alcool et de l'éther.

**Sur un hydrate de térébenthine naturel,**  
par MM. JOHNSON et BLAKE (1).

Les auteurs ont examiné des cristaux trouvés dans des cavités d'une souche de *Pinus ponderosa* (?) enfouie à 3 ou 4 pieds sous terre. Ces cristaux possédaient tous les caractères de la terpine, ainsi que sa composition



Les cristaux possèdent les mêmes caractères optiques et cristallographiques que la terpine artificielle; ils présentaient seulement des faces hémihédriques et des propriétés pyroélectriques différentes; seulement, les cristaux ayant été recristallisés dans l'alcool, ces différences disparaurent.

**Sur la colchicine, par M. MAISON (2).**

La colchicine est une poudre jaunâtre amorphe, d'une odeur très-faible, d'une saveur très-amère, peu soluble dans l'éther, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. La solution aqueuse devient légèrement trouble, probablement par suite de la décomposition de la colchicine en résine et colchicéine. Chauffée sur une lame de platine,

(1) *Sillim. Amer. Journ.*, 2<sup>e</sup> sér., t. XLIII, p. 200. — *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 504 (1867), n° 16.

(2) *Americ. Journ. of Pharm.*, t. XXXIX, p. 97.

elle fond, prend feu et brûle sans laisser de résidu. Placée sur du papier de tournesol rouge, elle restaure la couleur bleue : elle n'est cependant qu'une base très-faible, et ce n'est qu'un papier très-légèrement rougi qui est ramené au bleu par la solution aqueuse.

Les caractères les plus distinctifs de la colchicine sont : la manière dont elle se comporte avec les acides étendus et avec les alcalis, qui colorent sa solution en jaune, et la coloration violette ou bleue produite par la colchicine sèche avec les agents oxydants.

Cette dernière coloration qui, graduellement, passe au jaune, est surtout très-intense en broyant la colchicine avec de l'acide sulfurique et ajoutant immédiatement une trace d'acide nitrique ou un fragment d'un nitrate alcalin. On peut aussi ajouter du chromate de potasse, du perchlorure de fer, du peroxyde plombique; avec les deux premiers, la coloration est verte à cause de la couleur jaune intense du réactif.

La colchicine peut encore être précipitée par l'iodomercure de potasse, même lorsqu'elle est dissoute dans 27,700 fois son poids d'eau. L'acide phosphomolybdique l'indique dans une solution de 20,770 d'eau, et le tannin dans une solution de 4156 fois son poids d'eau.

M. Maisch n'a pu découvrir de glucose dans la décomposition de la colchicine en résine et colchicéine, et a confirmé ainsi les observations de MM. Oberlin, Ludwig et Hübler.

La colchicine forme des sels solubles dans l'eau, mais qui ne tardent pas à se décomposer avec formation de colchicéine, soit qu'on les conserve, soit qu'on les évapore à siccité.

Sous l'influence des bases, une décomposition analogue a lieu. La colchicéine se comporte plutôt comme un corps neutre ou comme un acide excessivement faible que comme une base. En préparant de la colchicine, il faut donc éviter l'action des acides et des alcalis, surtout lorsqu'on opère à chaud.

E. K.

---

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

**Observation sur l'essai industriel des sucres,**  
par M. TAUSSIG.

La méthode mélassimétrique est, malgré quelques contradicteurs, presque généralement adoptée. Raffineurs et négociants n'achètent plus de sucres sans les faire analyser préalablement.

Cependant, en admettant sans réserve cette méthode, surtout avec le coefficient 5, on fait quelquefois de grandes erreurs au détriment du vendeur.

Il y a beaucoup de sucres de basse qualité, des derniers produits, comme grains de citerne, qui contiennent des quantités assez importantes de substances insolubles, lesquelles, suspendues dans la mélasse, s'en précipitent avec les cristaux de sucre, et en conséquence, se trouvent dans les cendres sans cependant avoir d'influence sur le rendement.

J'avais (novembre 1867) des échantillons de sucre à analyser, qui contenaient 0,80 p. % de substances insolubles, ce qui, en multipliant par (1) le facteur 0,9 et le coefficient 5, aurait donné une perte de 3,60 p. % en sucre effectif.

Déjà, en faisant la solution d'un tel échantillon pour le titre saccharimétrique, j'avais vu des grains insolubles, croquants, tomber au fond du verre, mais je n'en avais pas tenu compte. J'ai pensé qu'on pourrait recueillir le résidu insoluble sur un filtre, le sécher et peser; mais il eût fallu bien des précautions pour ne pas verser ce résidu avec les eaux de lavage dans le matras de 100 centimètres cubes, sans compter que l'opération de sécher et d'incinérer à part eût causé une perte de temps assez considérable.

Je me suis arrêté à un procédé bien simple : après avoir pesé la capsule avec les cendres à la manière ordinaire, je la remplis d'eau, j'agite et laisse ensuite déposer pour décanter; je traite encore une fois de la même manière; et une troisième fois avec de l'eau distillée, je porte ensuite la capsule dans le moufle d'où elle sort, après peu de secondes, tout à fait sèche.

Après pesage, il faut retrancher ce poids de celui trouvé auparavant; le reste exprime le poids des cendres sulfuriques qu'il faut corriger par le facteur 0,9.

Il va sans dire qu'il est urgent d'incinérer tout à fait, sans cela il resterait du charbon avec la matière insoluble, ce qui produirait une erreur. Prenons un exemple :

Un sucre titrant 91 p. % au saccharimètre Dubosq, m'a donné, en opérant sur 5 grammes, par la méthode d'incinération de M. Scheibler, 0 gr. 157 de cendres sulfuriques, ce qui correspondrait à 3,14 p. % de cendres ou, corrigé par 0,9, à 2,83 p. % de cendres. Ces cendres correspondent (en admettant le coefficient 5) à 14,5 p. %. Après avoir

(1) Incinération avec l'acide sulfurique : 0,80 cendres sulfuriques correspondent à 0,72 de cendres communes.

pesé et trouvé 0<sup>gr</sup>.157, je fais les opérations indiquées ci-dessus, le résidu est 0<sup>gr</sup>.040. Les cendres sulfuriques sont : 0<sup>gr</sup>.117 pour 5 grammes, ou 2<sup>gr</sup>.34 pour 100 grammes de sucre, corrigé par 0,9, 2,11 p.  $\frac{\circ}{\circ}$  de cendres entraînant 10,55 p.  $\frac{\circ}{\circ}$  de sucre en mélasse. (La substance insoluble est sans importance pour la méthode mélassimétrique, néanmoins pour éviter les erreurs je l'ajoute à l'analyse. Les 0<sup>gr</sup>.040 trouvés correspondent à 0,80 p.  $\frac{\circ}{\circ}$ .) La différence est alors 3,60 p.  $\frac{\circ}{\circ}$  en sucre au profit du vendeur. La seule objection qu'on pourrait faire à cette méthode serait qu'on a aussi une partie du sulfate de chaux ainsi que la totalité du sesquioxyde de fer avec le sable; mais loin de constituer une erreur, cela forme un avantage en plus.

Le sesquioxyde de fer n'entraîne pas de sucre cristallisable en mélasse, et la chaux contenue dans le sucre brut ne peut pas être considérée comme nuisible au rendement, puisque, s'il n'en contenait pas, il faudrait en ajouter au raffinage pour maintenir l'alcalinité des liquides (1). Tout en avouant que le nombre de 0,80 p.  $\frac{\circ}{\circ}$  de matières insolubles doit être une exception rare, l'expérience prouve que celui de 0,30 p.  $\frac{\circ}{\circ}$  est assez commun, et dans ce cas il vaut encore la peine de faire une correction si simple, puisqu'on évite ainsi une erreur de 1,50 p.  $\frac{\circ}{\circ}$  de sucre effectif, ce qui constitue une différence de 1 fr. 65 pour 100 kilogrammes.

Je donnerais donc le conseil à tous les vendeurs d'exiger, si le poids des cendres est considérable, la recherche de la matière insoluble.

#### **Blanchiment des huiles stécatives, par M. MULDER (2).**

Les huiles analogues à l'huile de lin sont complètement décolorées lorsqu'on les soumet à l'action des rayons solaires, après les avoir filtrées sur du charbon animal : la filtration sur le noir animal doit toujours précéder l'exposition à la lumière.

#### **Conservation des fruits (3).**

Les fruits sont conservés, en Russie, au moyen de chaux délitée dans de l'eau phéniquée : on prépare cette chaux en éteignant la chaux vive avec de l'eau contenant de la créosote en dissolution.

(1) D'autre part, la quantité de sulfate de chaux dissoute est si minime qu'on peut ne pas en tenir compte.

(2) Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXV, p. 324.

(3) Dingler's *Polytechn. Journal*, t. CLXXIV, p. 324.

Dans une caisse de bois, on étend une couche d'un pouce environ de cette chaux, puis on la recouvre d'une feuille de papier et sur ce papier on place les fruits à conserver, bien sains, et en prenant la précaution de les isoler les uns des autres. Cette première couche de fruits est recouverte à son tour de papier : on y étale une nouvelle couche de chaux phéniquée, et on remplit ainsi la caisse d'étages successifs de fruits et de chaux. Les interstices et la partie supérieure de la caisse sont garnis de poussier de charbon de bois, puis la caisse est fermée. On peut ainsi préserver les fruits de toute altération pendant plus d'un an.

**Sur une matière colorante noire, dérivée de l'aniline,**  
par M. COUPIER (1).

Pour préparer cette matière, on mélange dans une cornue en fer ou en fonte 175 parties de nitrobenzine pure, 175 parties d'aniline pure, 200 parties d'acide chlorhydrique, 16 parties de fer en limaille ou en tournure, et 2 parties de cuivre divisé.

On chauffe d'abord lentement, puis fréquemment, jusqu'à 180-200°. Après six à huit heures, la réaction est terminée. Le produit doit alors présenter une consistance pâteuse ; il s'étire en fils cassants, ayant un éclat métallique.

Cette matière est soluble dans les acides, dans l'alcool et dans l'esprit de bois. Pour l'utiliser en teinture, on la dissout dans l'acide sulfurique et on étend cette solution d'eau. Les fils ou tissus à teindre sont manœuvrés dans le bain ainsi formé, jusqu'à ce qu'ils aient acquis la nuance voulue. — Un passage en carbonate ou en hyposulfite de soude transforme en noir franc la couleur obtenue dans un bain acide et qui est toujours bleu violacé.

*Nota.* Le produit breveté par M. Coupier nous paraît présenter quelque analogie avec les matières colorantes que MM. Laurent et Casthelaz ont fait connaître dans le temps sous le nom de cyanobenzine et de iodobenzine.

Il ne saurait, en tous cas, être confondu avec le vrai noir d'aniline, le noir de Lightfoot.

Un des traits caractéristiques de ce noir est son insolubilité dans tous les agents chimiques ; c'est une de ses qualités essentielles, et peut-être une des garanties de son inaltérabilité. Le produit de M. Coupier est, au contraire, soluble dans les acides, l'alcool, l'esprit de bois.

(1) *Moniteur scientifique*, 15 déc. 1867, p. 1095.

Le noir d'aniline, au contact des acides, prend un ton vert qu'un passage en alcali fait virer au noir; le produit de M. Coupier est, au contraire, bleu au contact des acides. Ces deux caractères nous paraissent bien démontrer la non-identité des produits.

Depuis que le noir d'aniline est appliqué sur coton, on a cherché de toutes les façons possibles à rendre cette couleur soluble, de manière à pouvoir l'utiliser en teinture. Les essais entrepris dans cette voie sont restés infructueux, et nous pensons que cela est un bien. Il est probable, en effet, que si l'on arrivait, par une modification quelconque, à la rendre soluble dans l'eau, l'alcool, etc., avec tout autre véhicule, ce ne serait pas sans diminuer sa stabilité et sa résistance aux agents chimiques; le principal mérite du noir d'aniline serait détruit. La voie la plus rationnelle, selon nous, pour étendre les applications de ce noir, serait de trouver un moyen quelconque de le réduire, à la façon de l'indigo : mais jusqu'ici les essais entrepris par divers chimistes ont complètement échoué : on a bien trouvé des agents capables de réduire le noir, mais les produits de cette réduction étant aussi insolubles que le noir lui-même, ne sont pas d'un emploi plus facile.

**Sur l'emploi du carbonate de magnésie naturel,**  
par M. SCHWARTZ (1).

Ce minéral est employé, pour la préparation de l'acide carbonique, dans la fabrication des eaux gazeuses artificielles : on le décompose par l'acide sulfurique, et l'on produit, d'une part, le gaz acide carbonique, et de l'autre, du sulfate de magnésium. Cette préparation, toute simple qu'elle paraisse, n'est pas entièrement avantageuse : la décomposition est rarement complète, surtout lorsque le minéral renferme du carbonate de chaux; en outre, la dépense en acide sulfurique est loin d'être insignifiante.

L'auteur propose de décomposer le carbonate de magnésie, non plus par l'acide sulfurique, mais simplement par la chaleur. La température du rouge sombre est suffisante pour cela, si la couche de carbonate n'est pas trop épaisse; le bas prix auquel on peut se procurer ce minéral permet de l'utiliser, non-seulement dans la fabrication des eaux gazeuses, mais encore dans celle du bicarbonate de sodium, de la céruse, etc., ainsi que dans la décomposition du saccharate de calcium : la pureté du gaz ainsi préparé doit, selon l'auteur, porter les fabricants

(1) Dingle's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXVI, p. 25.



de sucre à préférer son emploi à celui de l'acide carbonique provenant de la combustion du charbon.

Ce qui doit faciliter cette substitution, c'est que le résidu de cette fabrication, c'est-à-dire la magnésie, est très-propre à la préparation de mortiers hydrauliques et de substances réfractaires. Un mortier composé avec cette magnésie et peu d'eau se laisse couler facilement, durcit promptement et résiste à l'eau aussi bien que le meilleur ciment de Portland.

Mélangée à 2 ou 3 fois son volume de sable, la magnésie forme un mortier qui se soude très-bien aux briques ordinaires, et qui résiste également à l'eau. Enfin, mêlée à du sable et à des cailloux, elle forme un excellent béton.

La *dolomie* ne donne pas d'aussi bons résultats que le carbonate de magnésie, parce que le carbonate de chaux se décompose en partie avec le carbonate de magnésie et que, dès lors, la chaux mise en liberté nuit considérablement dans la préparation des ciments.

Un autre emploi de la magnésie consiste dans la fabrication des briques réfractaires : ces briques sont faites avec un mélange de magnésie et d'argile réfractaire. Comme elles renferment toujours un peu de chaux, il est bon de les préserver de l'humidité, en les maintenant dans un endroit chaud et sec. Ces briques peuvent être utilisées dans la construction des fours à puddler.

#### Inflammabilité des tissus, par M. PATERA (1).

Un mélange pâteux de sel ammoniac et de plâtre introduit dans l'empois d'amidon qui sert à apprêter les tissus, les rend sinon inflammables, du moins incapables de brûler avec flamme, et par conséquent de communiquer l'incendie.

#### Sur un succédané du noir animal, par M. ZIEGLEM (2).

On produit cette substance en calcinant un mélange d'argile et d'un corps capable de fournir par cette calcination une forte proportion de charbon : la colle, les corps gras, les résines, la sauge, etc., donnent de très-bons résultats ; mais l'auteur recommande spécialement l'emploi du goudron de houille ou de bois.

L'argile est mélangée avec le tiers ou le cinquième (selon sa nature) de son volume de goudron, et le tout, additionné d'une petite quantité

(1) Dingler's Polytechn. Journ., t. CLXXXV, p. 481.

(2) Bayerisches Kunst und Gewerbeblatt, 1865, p. 142.

d'eau, est malaxé jusqu'à ce que la masse soit parfaitement homogène : plus de goudron donne au produit final un pouvoir décolorant plus énergique; moins de goudron, une plus longue durée.

La pâte ainsi préparée est débitée en petits fragments d'un volume sensiblement identique, puis soumise à la calcination, dans des appareils analogues à ceux qui sont usités dans la fabrication du noir animal. Après le refroidissement on broie le charbon et on le tamise.

Selon la nature des produits employés, il peut être utile de faire suivre la calcination d'un lavage à l'eau et à l'acide chlorhydrique.

On obtient un charbon plus divisé, et par conséquent plus énergique, en mélangeant au goudron 10 à 20 p. % de son poids d'une solution de sel marin; dans ce cas, après la calcination, le noir obtenu est lavé, de façon à ce que ce sel soit retrouvé.

Ce produit est très-économique; il possède un pouvoir décolorant au moins égal, sinon supérieur, à celui du noir animal.

**Recherches sur le chlorure de chaux, par M. J. KOLB (1).**

L'auteur, dans ce très-intéressant mémoire, destiné à servir d'introduction à une Étude sur l'emploi du chlorure de chaux dans le blanchiment des tissus, passe successivement en revue les diverses opinions émises sur la constitution de ce corps; il montre ensuite quelle est, selon lui, cette constitution; puis il présente quelques considérations sur les propriétés du chlorure de chaux sec et liquide, et étudie enfin l'action des divers acides sur ce produit.

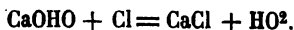
Divers chimistes ont considéré les chlorures décolorants comme des composés analogues à l'hydrate de chlore, et les formulent comme il suit :



M. Millon rapproche ces chlorures des bioxydes dont ils ne différaient qu'à la substitution d'un équivalent de chlore à un équivalent d'oxygène :



Quelques chimistes considèrent le chlorure de chaux comme renfermant de l'eau oxygénée :



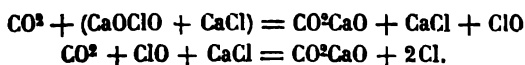
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, p. 266, nov. 1867.

NOUV. SÉR., T. IX. 1868. — SOC. CHIM.

D'autres admettent qu'il est le résultat d'une combinaison d'ozone et de chlorure de calcium.

Enfin, l'opinion la plus accréditée est celle qui a été formulée par Balard et Gay-Lussac : les chlorures alcalins sont un mélange d'un équivalent d'hypochlorite et d'un équivalent de chlorure alcalin.

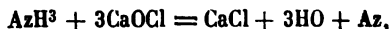
D'après M. Balard, l'action des acides sur le chlorure de chaux peut être formulée comme il suit :



*Procédé suivi dans l'analyse du chlorure de chaux.*

Si le chlorure de chaux était pur et exempt de tout autre composé chloré, son analyse se bornerait à doser le chlore par la méthode de Gay-Lussac, la chaux par les procédés ordinaires, et l'eau par différence.

Mais, ainsi que nous le verrons plus loin, le chlorure de chaux renferme du chlorure de calcium et quelquefois du chlorate de chaux. Il a donc fallu recourir à une autre méthode : l'auteur commence par doser chlorométriquement la quantité de chlore contenu dans le chlorure de chaux à l'état d'hypochlorite (*chlore actif*) ; puis, l'ammoniaque, à chaud, transformant en chlorure de calcium une dissolution de chlorure de chaux :



il dose, dans un second échantillon, tout le chlore renfermé dans le chlorure de chaux, en traitant cet échantillon par l'ammoniaque, et précipitant par le nitrate d'argent ; on précipite ainsi le *chlore actif*, ainsi que le *chlore inactif*, c'est-à-dire celui qui se trouvait dans le chlorure de chaux à l'état de chlorure de calcium : la différence des deux dosages indiquera la proportion de ce chlore inactif. Enfin, pour doser le chlorate, l'auteur a recours à la méthode de MM. Fordos et Gélis, qui consiste à décomposer l'acide chlorique par l'hydrogène naissant ; un troisième échantillon, traité par l'ammoniaque (qui n'a pas d'action sur le chlorate de chaux), puis acidifié par l'acide sulfurique, étendu et additionné de fragments de zinc, est, après quelques heures de contact, précipité par le nitrate d'argent ; on retranche du poids ainsi obtenu le chlore actif et le chlore inactif, et on a par différence le chlore du chlorate,

*Constitution du chlorure de chaux sec et du chlorure liquide.*

Le chlorure de chaux sec possède, très-certainement, une constitution différente de celle qu'on lui attribue généralement, à savoir :



d'après l'auteur, l'eau fait partie constituante du chlorure de chaux; toutes les tentatives faites par lui pour l'obtenir exempt d'eau ont complètement échoué.

L'analyse d'un chlorure de chaux type, préparé avec grand soin, en faisant arriver un courant de chlore sec sur de l'hydrate de chaux pur et sec, et en évitant que la température ne s'élève pendant l'absorption du gaz, a donné les résultats suivants :

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| Chlore actif                 | 38,5  |
| Chlore inactif               | 0,2   |
| Chaux                        | 45,8  |
| Eau                          | 14,7  |
| Pertes et traces de chlorate | 0,8   |
|                              | <hr/> |
|                              | 100,0 |

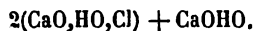
qui correspondent sensiblement à la formule



cette formule exige :

|        |       |
|--------|-------|
| Chlore | 39,0  |
| Chaux  | 46,2  |
| Eau    | 14,8  |
|        | <hr/> |
|        | 100,0 |

On peut donc considérer le chlorure de chaux sec comme renfermant :



Telle n'est évidemment pas la composition des chlorures commerciaux : le chlorure type dont il s'agit marque 123° au chloromètre, tandis que les chlorures marchands marquent tout au plus de 115 à 118°. Ces chlorures renferment toujours une petite quantité d'eau en excès, et un excès de chaux qui donne au chlorure une stabilité plus grande : une autre substance inactive, carbonate ou sulfate de chaux, produit le même effet.

En présence d'un excès de chlore, le chlorure type peut se conserver intact à une basse température; l'excès de chlore n'a pas d'action sur le terme  $\text{CaO},\text{HO}$ .

Quelle est, maintenant, la constitution du chlorure liquide ? Le chlorure de chaux sec, traité par l'eau, se dédouble nettement de la façon suivante :



Le chlorure liquide renferme donc  $2(\text{CaOCl}) + \text{Aq}$  ; mais cette formule doit être écrite  $\text{CaO}, \text{ClO} + \text{CaCl} + \text{Aq}$ , qui représente la véritable constitution du chlorure de chaux liquide.

L'auteur le démontre d'une façon ingénieuse. Considérons, dit-il, une dissolution d'hypochlorite de calcium pur. Cette dissolution, à quelque état de concentration qu'elle se trouve, donnera toujours une concordance parfaite dans les deux procédés d'analyse du chlore, soit par la méthode chlorométrique, soit par la méthode ammoniacargentique. Si, au contraire, nous opérons sur un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de chaux, l'eau que nous saturerons de ce mélange se saturera isolément de chacun de ces deux composants : ceux-ci, ayant une solubilité différente, se dissoudront vraisemblablement en proportions inégales et il y aura, dès lors, désaccord entre les deux modes de dosage du chlore.

L'expérience a donné les résultats suivants. Un chlorure de chaux sec et pur ainsi composé :

|              |             |
|--------------|-------------|
| Chlore actif | gr.<br>34,3 |
| — inactif    | 0,1         |
| Chaux        | 49,1        |
| Eau          | 16,5        |

a été mis en grand excès au contact de l'eau.

Un litre de liqueur saturée a donné :

|                             |             |
|-----------------------------|-------------|
| Chlore (chlorométriquement) | gr.<br>73,1 |
| — (ammoniacque et argent)   | 218,2       |
| Chaux                       | 172,6       |

Ces chiffres s'expliquent ainsi :

|                    |             |
|--------------------|-------------|
| Acide hypochloreux | gr.<br>44,7 |
| Chaux              | 28,8        |
| Chlore             | 181,4       |
| Calcium            | 102,2       |

Le chlorure liquide doit donc être considéré comme renfermant un équivalent de chlorure de calcium et un équivalent d'hypochlorite de chaux.

Le chlorure sec présente, comme on le voit, une constitution différente de celle du chlorure liquide; il se comporte, du reste, tout autrement que le chlorure liquide, vis à vis de certains agents.

*Sur quelques propriétés du chlorure sec et du chlorure liquide.* — Le chlorure, comme nous l'avons dit, n'est pas modifié sous l'influence d'un excès de chlore, à condition que la température ne s'élève pas. Il n'en est pas de même du chlorure liquide. La liqueur devient très-acide, et si l'on vient, lorsqu'elle n'absorbe plus le chlore et que le chlore dissous dans l'eau a été chassé par un énergique courant d'air, à doser le chlore actif qu'elle renferme, on trouve que ce chlore a doublé. Le liquide n'a aucun des caractères d'une dissolution de chlore; il présente, au contraire, tous ceux d'une dissolution d'acide hypochloreux : soumis à la distillation, il fournit cet acide très-pur; le résidu ne renferme plus de chlore actif, il ne contient que du chlorure de calcium. L'action du chlore sur le chlorure de chaux liquide est donc conforme à l'équation



Ce procédé est très-commode pour la préparation de l'acide hypochloreux; il suffit de saturer de chlore une dissolution de chlorure de chaux, d'agiter pour chasser le chlore dissous, et de distiller.

La chaleur décompose le chlorure sec et le transforme en chlorate.



une température de 80 à 90° est bien suffisante pour opérer cette transformation; lorsque le chlorure est riche, elle a lieu déjà à une température de 35 à 40°. Cela tient à ce que la transformation du chlorure en chlorate dégage de la chaleur; une molécule venant à se transformer en chlorate dégage assez de chaleur pour transformer sa voisine ou même plusieurs de ses voisines; le phénomène suit alors une progression croissante jusqu'à la conversion totale de la masse. Dans la pratique, ces faits méritent l'attention du fabricant. Comme l'absorption du chlore par la chaux détermine une certaine élévation de température, il est important de ne faire arriver le chlore que très-lentement, sous peine de produire du chlorate. Un caractère auquel cet accident peut être reconnu est le suivant : le chlorure, qui est parfaitement sec, prend au moment où il se décompose une forme pâteuse. On voit et on peut constater qu'il abandonne de l'eau, peut-être parce que le chlorate de chaux est anhydre.

Le chlorure de chaux liquide est beaucoup moins altérable : lorsqu'il n'est pas très-concentré, on peut le faire bouillir pendant plu-

plusieurs heures sans le modifier. Lorsqu'il est très-concentré, il se convertit en chlorate, mais en même temps il dégage de l'oxygène, soit seul, soit accompagné de chlore.

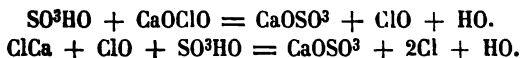
L'insolation agit sur le chlorure sec comme la chaleur, mais avec beaucoup moins d'énergie. Elle transforme le chlorure liquide partiellement en chlorite :



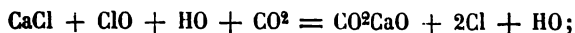
Dans le blanchiment des tissus, ce phénomène peut amener de graves accidents.

*Action des acides sur le chlorure de chaux.*

On admet généralement que tous les acides réagissent sur le chlorure de chaux en dégageant du chlore :



Cette explication doit être rejetée, d'après l'auteur; comme il l'a montré (voy. plus haut, page 86), l'acide hypochloreux n'oxyde nullement le chlorure de calcium; M. Williamson a, de son côté, fait connaître la préparation de l'acide hypochloreux par l'action du chlore sur le carbonate de chaux; si l'acide hypochloreux réagissait sur le chlorure de calcium comme l'indique la formule ci-dessus, cette réaction aurait lieu immédiatement dans le cas présent, et l'on aurait :



autrement dit, le chlore n'agirait pas sur le carbonate de chaux.

M. Kolb a étudié l'action de divers acides sur le chlorure de chaux.

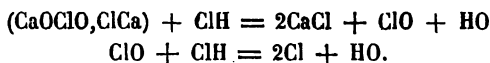
L'acide carbonique, dirigé dans du chlorure liquide, ne produit pas de dégagement de chlore; il se forme du carbonate de chaux et de l'acide hypochloreux :



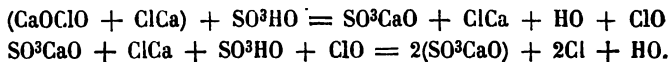
Il exerce la même action sur le chlorure sec, exposé à l'air ordinaire, c'est-à-dire plus ou moins humide; le chlorure employé comme désinfectant dégage donc de l'acide hypochloreux et non pas du chlore.

Mais si l'on fait réagir de l'acide carbonique, etc., sur du chlorure de chaux rigoureusement sec, la réaction est toute différente; tout le chlore se dégage, et il ne reste plus que du carbonate de chaux mélangé de chaux hydratée. Ceci paraît bien établir que le chlorure sec ne renferme pas l'hypochlorite et le chlorure de calcium, et que ces deux produits ne se forment que par l'action de l'eau.

L'acide chlorhydrique produit toujours un dégagement de chlore ; il se forme, en effet, tout d'abord de l'acide hypochloreux, mais celui-ci est décomposé à son tour par l'acide chlorhydrique et donne naissance à du chlore :



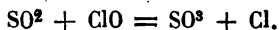
L'acide sulfurique, ainsi que l'a établi Gay-Lussac, produit de l'acide hypochloreux, lorsqu'on l'emploie étendu, et du chlore lorsqu'il est concentré :



L'acide azotique donne avec le chlorure de chaux une sorte d'eau régale.

L'acide hypoazotique donne du chlore.

L'acide sulfureux, et en général tous les acides oxydables, donnent du chlore.



Beaucoup de sels oxydables s'oxydent aux dépens du chlorure de chaux et le transforment en chlorure de calcium. L'auteur admet que dans le blanchiment des fils et des tissus il en est de même, et que la décoloration peut être produite, sans le concours d'aucun acide, par l'oxydation directe de la matière colorante. L'expérience suivante le démontre : des fils de lin brut, très-colorés, ont été mis dans de l'eau distillée, privée d'air ; puis, au moyen de vases communicants, cette eau a été remplacée par une dissolution faible de chlorure de chaux, sans qu'il entrât aucune trace d'air et par conséquent d'acide carbonique : le tout a été mis à l'abri de la lumière, et quelques heures après le fil s'est trouvé décoloré.

L'explication généralement donnée du blanchiment au chlorure de chaux est, en tous cas, irrationnelle ; on admet, en effet, que sous l'influence d'un acide ce chlorure dégage du chlore, que ce chlore décompose l'eau en formant de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène naissant. Si cela était en réalité, l'acide primitivement employé serait successivement régénéré et il en faudrait des traces pour décomposer une quantité indéfinie de chlorure de chaux en dissolution.

---



## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 17 JANVIER 1868.

Présidence de M. Chevreul.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

M. GATTEAU est nommé membre résident.

M. P. GUICHARD adresse une lettre pour demander à devenir membre non résident.

M. P. GUICHARD fait nommer à la Société de sa classe sur les alcaloïdes de quinquina, qui lui a valu la médaille d'or à l'Exposition de pharmacologie de Paris.

M. LE CANT offre à la Société une brochure intitulée : *Étude sur les rochers, leurs produits et la nitrification*.

M. FRIEDL présente au nom de M. LILJENBERG JESSÉN une brochure intitulée : *Zur Theorie der Lössungen*.

M. TEICHMANN expose le suite de ses observations sur les bancs de nitre du Pérou : il met sous les yeux de la Société une coupe des gisements de nitre, et même temps qu'un certain nombre d'échantillons de minerais et de roches accompagnant le nitre et prenant probablement part à sa formation. Il continue l'exposition de ses vues sur la nitrification sur les côtes du Pérou, et entre dans quelques détails sur l'exploitation du nitre. Une des causes principales de la nitrification est sans doute la présence du guano.

M. LATIS fait observer que s'il en est ainsi on doit trouver du phosphate calcique dans les couches de nitre. M. TEICHMANN n'a pas pu s'assurer de cette circonstance à cause des difficultés d'observation, mais il a reconnu à coup sûr des restes de guano.

M. CLOEZ pense que la nitrification peut s'expliquer facilement par l'action de l'acide nitrique amené par la rosée, sur les carbonates de soude et de chaux qui se trouvent dans ces terrains. M. TEICHMANN annonce des expériences qu'il a commencées sur la nitrification.

M. BOURGOIN continue l'exposé de ses recherches sur l'électrolyse des sels et des acides organiques. Il décrit l'appareil qu'il a employé, et mentionne les résultats qu'il a obtenus dans l'électrolyse des formiates et de l'acide formique. Il ne se dégage que de l'acide carbonique au pôle positif. Si la théorie de M. Kolbe était fondée, il devrait s'y produire de l'hydrogène au même titre que le radical  $C^2H^3$  doublé, dans l'électrolyse de l'acide acétique.

M. JUNGFLAISCH expose les premiers résultats de ses recherches sur une seconde série de dérivés chlorés de la benzine,  $C^{12}H^4Cl^2$ ,  $C^{12}H^3Cl^3$ ,  $C^{12}H^2Cl^4$ ,  $C^{12}HCl^5$ , différents de ceux qui composent la série précédemment étudiée. Il a obtenu ces corps en attaquant par la potasse alcoolique les chlorures de benzine monochlorée,  $C^{12}H^5Cl, Cl^1$ ,  $C^{12}H^4Cl, Cl^2$ ,  $C^{12}H^3Cl, Cl^4$ ,  $C^{12}H^2Cl, Cl^6$ ,  $C^{12}HCl, Cl^8$ , qui se forment quand on traite la benzine monochlorée par le chlore au soleil. La formation des chlorures par addition est accompagnée dans certaines conditions de celle de combinaisons dérivant à la fois d'une addition et d'une substitution ; il a isolé et étudié l'une de ces dernières  $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^6$ . Les benzines chlorées  $C^{12}H^2Cl^4$  et  $C^{12}HCl^5$  lui ont paru identiques avec celles obtenues par M. R. OTTO en faisant agir le chlore sur le sulfobenzide.

SÉANCE DU 7 FÉVRIER 1868.

Présidence de M. Cloëz.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

M. POIRRIER, fabricant de produits chimiques, est élu membre résident.

M. CHARBONNIER, pharmacien à Clermont-Ferrand, est élu membre non résident.

M. CARLET, au nom de la commission des comptes, lit le rapport sur les comptes du trésorier pour l'exercice 1867. Des remerciements sont votés au trésorier, M. CAVENTOU.

La Société reçoit de M. CARLO PAVESI DE MORTARA une brochure intitulée : *Del Seme di Ricino* ;

De M. CARLOS MURRAY : *Apuntes para la historia de la farmacia argentina* ;

De M. GABRIEL DE LA PUERTA : *De los procedimientos de obtencion del tarro emetico*.

M. TISSANDIER fait hommage à la Société d'un volume publié par lui dans la collection des Merveilles de la science et intitulé : *De l'Eau*.

M. TISSANDIER communique ensuite le résultat de ses recherches sur l'eau minérale de Voghera (Piémont). Cette eau est remarquable par la quantité d'iode qu'elle renferme, c'est-à-dire 4 gr. 258 par litre.

M. DEBRAY expose le résultat de ses recherches sur la tension de dissociation. Ses expériences ont porté notamment sur le phosphate de soude cristallisé. La tension de dissociation de ce sel, qui renferme 24 équivalents d'eau de cristallisation, est indépendante de son état d'efflorescence.

M. BOURGOIN entretient la Société de l'électrolyse de l'acide camphorique ; il donne quelques détails sur sa préparation et sur sa solubilité. Il se comporte à l'électrolyse comme les acides minéraux.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, par M. BERTHELOT.**

(2<sup>e</sup> partie. Suite.)

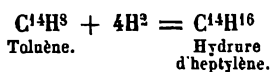
### B. Famille toluénique.

J'ai étudié la réaction de l'acide iodhydrique sur les corps suivants : toluène, acide benzoïque, aldéhyde benzoïque, toluidine.

#### I. Toluène, $C^{14}H^8$ .

Le toluène ou méthylbenzine, c'est-à-dire le premier homologue de la benzine, se comporte comme elle sous l'influence de l'acide iodhydrique.

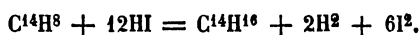
1<sup>o</sup> *Action d'un excès d'hydracide.* Chauffé avec 80 parties d'une solution saturée d'acide iodhydrique, à 280°, le toluène se change entièrement en un carbure liquide saturé d'hydrogène, l'hydrure d'heptylène,  $C^{14}H^{16}$ .



Tel qu'on le retire des tubes et sans autre purification, ce carbure distille entièrement entre 94 et 96°. Il n'est altérable ni par l'acide sulfurique fumant, à une douce chaleur, ni par l'acide nitrique fumant à froid, ni par le mélange de ces deux acides, ni par le brome à froid. Par sa composition et par ses propriétés, il se confond avec l'hydrure d'heptylène extrait des pétroles.

La formation de l'hydrure d'heptylène est accompagnée par celle d'un volume énorme d'hydrogène pur, renfermant seulement des traces de la vapeur de cet hydrure.

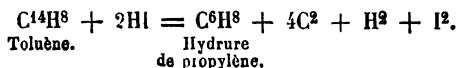
Le volume de l'hydrogène libre répondait, dans l'une de mes expériences, à 4 équivalents environ pour 1 équivalent de toluène. Le poids de l'iode mis en liberté dans la même réaction répondait à 12 équivalents. L'équation réelle de la réaction développée dans le tube était donc la suivante :



- La quantité considérable d'hydrogène mis à nu dans la saturation totale du toluène, contraste avec la faible proportion du même gaz qui prend naissance dans la saturation totale de la benzine. En effet, l'hydrogène libre, dans cette dernière circonstance et dans des conditions semblables, ne s'est élevé dans l'expérience de la page 49, qu'à 35 centimètres cubes par 0<sup>gr</sup>,44 de benzine, soit à un demi-équivalent. Dans d'autres expériences faites sur la benzine, et que je n'ai pas citées en détail, l'hydrogène a été obtenu en proportion un peu plus forte, mais sans dépasser un équivalent ou un équivalent et demi. On voit donc clairement que la décomposition propre de l'hydracide est influencée dans une proportion considérable par les corps en présence desquels cette décomposition s'effectue. Du reste, la formation d'un volume considérable d'hydrogène libre accompagne la saturation totale de la plupart des corps aromatiques, celle des carbures pyrogénés, et plus généralement celle des corps pauvres en hydrogène. J'ai cru devoir y insister à l'occasion du toluène, parce que c'était la première fois qu'un tel phénomène se présentait. Mais je n'y reviendrai plus dans la suite de ce mémoire.

2° *Action d'une quantité d'hydracide insuffisante.* — Le toluène, chauffé avec une proportion d'hydracide beaucoup moindre que la précédente, n'éprouve plus une réduction complète. On observe divers phénomènes analogues à ceux que nous a présentés la benzine et qui varient suivant les proportions relatives du carbure et de l'hydracide.

On obtient un résultat très-net en opérant avec 20 parties de la solution d'hydracide pour 1 partie de toluène. En effet, dans cette circonstance, le toluène se résout en hydrure de propylène et en matière charbonneuse, sans qu'il se forme de nouvelle substance liquide. La décomposition a lieu en vertu de l'équation suivante :



On désigne ici comme carbone une matière charbonneuse toute semblable à celle qui se produit dans la destruction analogue de la benzine. Elle retient de même 40 centièmes d'iode, à la façon du charbon de bois qui a été trempé dans l'acide iodhydrique ioduré, et elle perd de même cet iode sous l'influence d'une douce chaleur.

L'hydrure de propylène a été isolé en nature, comme dans le cas de la benzine, c'est-à-dire au moyen de l'alcool absolu, puis analysé à l'état de pureté.

Voici les nombres de l'expérience qui m'a conduit à formuler l'équation réelle de la réaction. 0<sup>gr</sup>,5 de toluène et 50 grammes d'acide iodhydrique en solution saturée ont été introduits dans un tube très-résistant et rempli à l'avance d'acide carbonique. On a scellé le tube et on l'a chauffé à 280°. Après réaction et refroidissement, on observait encore une partie du carbure inaltéré; on a ouvert le tube et analysé le gaz, en suivant la même marche qu'aux pages 17 et 18 (1). On a obtenu :

|                                                |                               |                    |
|------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| Hydrure de propylène                           | C <sup>6</sup> H <sup>8</sup> | 52 <sup>cc</sup> . |
| Hydrogène (ramené à 0° et 0 <sup>m</sup> ,760) |                               | 52 <sup>cc</sup> . |

L'iode libre contenu dans la liqueur a été trouvé égal à 0<sup>gr</sup>,65; la matière charbonneuse, lavée, séchée, puis calcinée doucement, a été trouvée égale en poids à 0<sup>gr</sup>,120.

Ces faits étant établis, revenons aux nombres de l'expérience exposée plus haut. Comme le toluène n'a pas été entièrement détruit, ces nombres ne peuvent servir qu'à calculer des rapports entre les divers produits de la réaction. Or, d'après l'équation



| on aurait dû obtenir |                               |  | Calculé.             | Trouvé.              |
|----------------------|-------------------------------|--|----------------------|----------------------|
|                      |                               |  | 0 <sup>gr</sup> ,120 | 0 <sup>gr</sup> ,120 |
| charbon              |                               |  | 55 <sup>cc</sup> .   | 52 <sup>cc</sup> .   |
| hydrure de propylène | C <sup>6</sup> H <sup>8</sup> |  | 55 <sup>cc</sup> .   | 52 <sup>cc</sup> .   |
| hydrogène            | H <sup>2</sup>                |  | 0 <sup>gr</sup> ,635 | 0 <sup>gr</sup> ,65  |
| iode libre           |                               |  |                      |                      |

Ces nombres répondent d'ailleurs à la destruction de la moitié environ du toluène mis en expérience. Nous avons admis pour les calculer que le toluène ne fournit pas d'autres produits que les corps signalés dans l'équation. C'est ce qu'il reste maintenant à justifier.

Pour m'en assurer, j'ai récolté le liquide inaltéré qui restait dans les tubes. Ce liquide possédait l'odeur et la volatilité du toluène; distillé dans une très-petite cornue, il a passé entièrement au voisinage

(1) Il est essentiel de purifier le gaz de vapeur de toluène au moyen du brome avant de l'analyser ou d'en extraire l'hydrure de propylène.

de 110°, autant que son faible poids a permis de le reconnaître. Il possédait également les caractères chimiques du toluène pur. En effet, il pouvait être agité avec l'acide sulfurique concentré sans être attaqué, caractère qui exclut la présence soit à l'état pur, soit à l'état mélangé de la plupart des carbures, autres que les carbures benzéniques et forméniques. Au contraire, notre liquide, chauffé doucement avec l'acide sulfurique fumant, s'y dissolvait entièrement, sans donner lieu à une coloration sensible et sans que la liqueur étendue d'eau se troublât ultérieurement. Ces caractères sont encore ceux d'un carbure benzénique ; de plus, ils excluent la présence d'un carbure forménique, même à l'état de mélange, car un tel carbure ne se dissout pas dans l'acide sulfurique fumant. Notre carbure se dissolvait aussi à froid dans l'acide nitrique fumant, sans dégagement de vapeur nitreuse. C'est aussi là un caractère propre aux carbures benzéniques ; les carbures éthyléniques et beaucoup d'autres sont oxydés avec dégagement de vapeur nitreuse ; au contraire, les carbures forméniques ne se dissolvent pas à froid dans l'acide nitrique fumant. Toutes les réactions précédentes peuvent être exécutées sur de très-petites quantités de matières, si l'on proportionne le volume des vases dans lesquels on les réalise au poids des substances réagissantes.

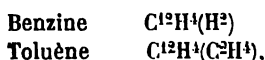
La dernière réaction a donné lieu à de nouvelles vérifications. En effet, la solution nitrique de notre carbure, après avoir été étendue d'eau, a laissé précipiter une huile jaune, à odeur d'amandes amères : c'était du nitrotoluène, lequel a été récolté et changé en toluidine, en se conformant aux précautions minutieuses que j'ai signalées pour la recherche de la benzine (1). Cet alcali, traité par le chlorure de chaux, n'a pas fourni le plus léger indice de coloration bleue. D'où il suit que le carbure examiné ne contenait point de benzine.

J'attache quelque importance à la constatation de ce dernier résultat, attendu que l'éthylbenzine, le styrolène et d'autres carbures encore reproduisent de la benzine sous l'influence ménagée de l'acide iodhydrique, comme il sera dit dans la cinquième partie. J'ai observé que cette propriété appartient en général aux dérivés éthylés et autres de la benzine. Au contraire, elle n'appartient point aux dérivés méthylés du même carbure, comme il résulte de mes expériences sur le toluène, le xylène, le cumolène et le cymène. C'est là un résultat très-essentiel dans les études relatives à la constitution et à la théorie des carbures d'hydrogène.

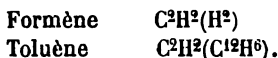
(1) *Bulletin*, t. VI, p. 292 (1866).

La transformation du toluène en hydrure de propylène et charbon n'est pas moins remarquable. Sans insister sur le charbon, lequel représente sans doute ici, comme avec la benzine, le résultat extrême d'une suite de condensations (v. p. 24), j'appellerai l'attention sur l'hydrure de propylène. Sa formation se rattache évidemment à la destruction du noyau fondamental, commun à la benzine et au toluène. Elle s'explique par des considérations semblables à celles qui ont été exposées en parlant de la benzine.

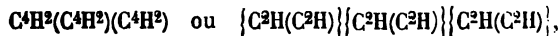
En effet, le toluène représente la méthylbenzine. On peut le dériver soit de la benzine, par substitution forménique



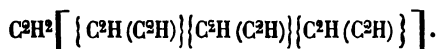
soit du formène, par substitution benzénique, ce qui est équivalent,



Attachons-nous à cette dernière formule, et décomposons la benzine, de façon à mettre en évidence l'acétylène dont elle dérive,  $C^4H^2$ , et même le résidu forménique,  $C^2H$ , qui constitue l'acétylène :  $C^2H(C^2H)$ . La benzine répond dès lors à la formule

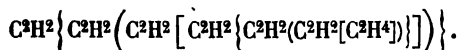


et le toluène devient



Par l'action de l'acide iodhydrique, deux phénomènes peuvent se produire.

1° Si cette réaction est complète, tous les résidus forméniques inscrits dans cette formule se complètent et donnent naissance à l'hydrure d'heptylène,



2° Si l'acide iodhydrique ne se trouve pas en proportion suffisante, le toluène se partage en deux portions, dont l'une reproduit l'hydrure de propylène, au même titre que ce gaz est produit par la benzine génératrice du toluène ; tandis que l'autre moitié traverse une série de condensations pour arriver à l'état de charbon.

Des résultats semblables peuvent être observés avec la plupart des composés de la famille toluénique.

II. *Acide benzoïque* :  $C^{14}H^6O^4$ .

L'acide benzoïque est, comme on sait, le produit normal de l'oxydation du toluène,



Il doit donc fournir par hydrogénation soit le toluène lui-même, soit le produit de la saturation du toluène par l'hydrogène, c'est-à-dire l'hydrure d'heptylène. C'est en effet ce que l'expérience vérifie, mais avec certaines complications dues à ce que l'acide benzoïque éprouve, à 280°, dans les conditions de l'expérience, un commencement de décomposition spontanée, avec formation d'acide carbonique et de benzine. Voici les faits :

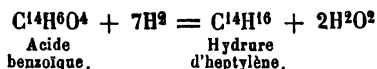
1° *Action d'un excès d'hydracide.* — L'acide benzoïque, chauffé à 280° avec 80 parties d'une solution saturée d'acide iodhydrique, se transforme entièrement en produisant des carbures forméniques et un grand volume de gaz.

Les gaz sont constitués par de l'hydrogène et de l'acide carbonique (dont le volume s'ajoute à celui de l'acide carbonique introduit dans les tubes avant l'expérience). Le volume de l'hydrogène libre répondait sensiblement à 5 équivalents de ce gaz pour 1 équivalent d'acide benzoïque, dans une expérience.

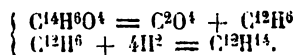
Quant au liquide, il est constitué en totalité par un mélange d'hydrure d'heptylène,  $C^{14}H^{16}$ , et d'hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ . Ce dernier est le plus abondant.

J'ai isolé ces deux carbures par deux séries de distillations fractionnées. Le premier bout entre 68 et 70°; le second vers 94°. J'ai vérifié leur composition. Ils offrent d'ailleurs les propriétés ordinaires des carbures forméniques : même résistance à l'action du brome, des acides nitrique fumant, sulfurique fumant et tiède, ainsi que de leur mélange.

L'hydrure d'heptylène est le produit normal de l'hydrogénation de l'acide benzoïque,



Quant à l'hydrure d'hexylène, il dérive de la benzine formée dans la décomposition spontanée de l'acide benzoïque,





La proportion relative de ces deux réactions peut être fixée en dosant l'iode mis à nu. En effet, j'ai trouvé, dans une expérience, 15 équivalents d'iode mis à nu pour 1 équivalent d'acide benzoïque, le volume de l'hydrogène libre répondant à 5 équivalents d'iode. La réduction de l'acide benzoïque avait donc exigé 10 équivalents d'iode : la formation de l'hydrure d'heptylène en exige 14 ; celle de l'hydrure d'hexylène 8. D'où il suit que 3 équivalents d'acide benzoïque ont produit 2 équivalents d'hydrure d'hexylène et 1 équivalent d'hydrure d'heptylène.

2° *Action d'une quantité d'hydracide insuffisante.* — L'acide benzoïque, chauffé avec 20 parties d'hydracide, se décompose avec formation de carbures liquides et de gaz, dont la proportion n'est pas très-considérable. Je n'ai pas observé de matière charbonneuse dans cette expérience ; enfin l'acide benzoïque avait complètement disparu.

Les gaz étaient formés principalement par de l'acide carbonique, en partie préexistant et en partie formé pendant l'expérience. Le résidu inflammable, qui demeurerait après l'action de la potasse, ne s'élevait qu'à une trentaine de centimètres cubes par gramme d'acide benzoïque.

Je me suis attaché surtout à l'examen des carbures liquides. Deux séries de distillations fractionnées m'ont permis d'extraire deux carbures qui en formaient la totalité ou sensiblement. Le premier de ces carbures bout à 80°, c'est de la benzine. J'en ai vérifié toutes les propriétés essentielles. Elle est plus abondante que le corps suivant.

Le second carbure bout vers 116°, c'est du toluène. Il offre la composition et toutes les réactions de ce carbure d'hydrogène.

La formation du toluène représente la réaction normale, à savoir la substitution de l'oxygène de l'acide benzoïque par un volume égal d'hydrogène,



c'est-à-dire :



Cette réaction répond à la transformation de l'acide acétique,  $C^4H^4(O^4)$ , en hydrure d'éthylène,  $C^4H^4(H^2)$ , par l'acide iodhydrique.

Quant à la formation de la benzine, elle est indépendante de l'action réductrice et due uniquement à la décomposition spontanée de l'acide benzoïque, dans les conditions de l'expérience :

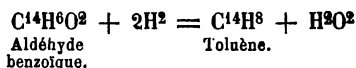


En dosant la quantité d'iode mis à nu, j'ai pu reconnaître suivant quels rapports les deux décompositions que je viens de signaler s'étaient

effectuées. J'ai trouvé pour un équivalent d'acide benzoïque détruit, deux équivalents d'iode mis en liberté. Ce chiffre indique que le tiers de l'acide benzoïque s'était transformé en toluène, tandis que les deux autres tiers s'étaient décomposés directement en benzine et acide carbonique. Les poids relatifs de toluène et de benzine que j'ai isolés, autant qu'on peut le faire dans des essais de cette nature, ne sont pas en désaccord avec ces nombres. Enfin ces nombres sont précisément les mêmes que ceux qui représentent le rapport entre l'hydrure d'heptylène et l'hydrure d'hexylène, dans la saturation totale de l'acide benzoïque par l'hydrogène. Cette dernière circonstance s'explique, en admettant que la formation du toluène et de la benzine précède celle de l'hydrure d'heptylène et de l'hydrure d'hexylène.

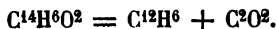
### III. *Aldéhyde benzoïque*, $C^{14}H^6O^2$ .

Je me suis borné à étudier la réaction de 20 parties d'une solution saturée d'hydracide sur une partie d'essence d'amandes amères. Il s'est formé des carbures liquides, une assez faible quantité de gaz, et une proportion notable de matière charbonneuse. Les liquides ont été soumis à une double série de distillations fractionnées. Ils étaient constitués principalement par du toluène, bouillant à  $110^\circ$ , présentant la composition et les propriétés connues de ce carbure. Le toluène dérive de l'hydrogénation directe de l'aldéhyde benzoïque :



Ce n'est pas le seul produit de la réaction. En effet, le liquide primitif entrainé en ébullition vers  $108^\circ$ , c'est-à-dire un peu plus bas que le toluène pur, et sa distillation s'est prolongée jusque vers  $130^\circ$ , c'est-à-dire un peu au delà. En isolant les premières gouttes et en les redistillant, j'ai vu leur point d'ébullition se rapprocher de celui de la benzine. La partie la plus volatile contenait en effet de la benzine, comme je m'en suis assuré en la changeant en nitrobenzine, puis en aniline, colorable en bleu par le chlorure de chaux.

Cette benzine n'est pas complémentaire d'une formation d'oxyde de carbone, comme on aurait pu le croire :



En effet, je me suis assuré que les gaz dégagés ne renfermaient pas trace d'oxyde de carbone.

Il résulte de ces observations que la transformation de l'aldéhyde

benzoïque en toluène est accompagnée par la production d'une petite quantité de benzine. En même temps, il se forme une petite quantité d'un carbure qui bout vers 130° et au-dessus, comme je m'en suis assuré par une deuxième rectification. Ce dernier carbure offre les propriétés ordinaires des carbures benzéniques, telles que la résistance à l'acide sulfurique ordinaire, la solution totale dans l'acide sulfurique fumant, avec production d'un acide conjugué soluble dans l'eau; la dissolution immédiate, totale et sans dégagement de vapeurs nitreuses dans l'acide nitrique fumant et froid, avec production d'un composé nitré liquide, doté d'une odeur faible d'amandes amères, etc. Je regarde cette substance comme formée surtout par du xylène,  $C^{16}H^{10}$ ,

peut-être avec quelques traces de carbures homologues plus élevés.

Il résulte de ces faits que l'aldéhyde benzoïque fournit, à côté du toluène, produit normal et principal, une faible proportion des carbures homologues du toluène, savoir un carbure inférieur, la benzine, et un carbure supérieur, tel que le xylène.

Ce sont là des résultats singuliers et difficiles à expliquer. Cependant j'ai cru d'autant plus essentiel de les signaler que j'ai fait des observations toutes semblables, en étudiant la réduction de l'aldéhyde ordinaire et celle de l'acétone. Par exemple, en même temps que l'hydrure d'éthylène,  $C^4H^6$ , produit normal, l'aldéhyde  $C^4H^4O^2$  éthylique, produit un peu de formène,  $C^2H^4$ , et aussi des carbures plus condensés que l'hydrure d'éthylène, tels que l'hydrure de proxylène. Il y a là quelque réaction propre aux aldéhydes et liée probablement avec leur aptitude à se transformer en corps polymères. Au contraire, je n'ai rien observé de semblable dans la réduction des alcools, des éthers, des carbures simples, des acides, des amides, ou bien enfin dans celle des alcalis.

#### IV. Toluidine, $C^{14}H^9Az$ .

Une partie de toluidine, chauffée vers 220°, pendant 16 heures, avec 80 parties d'acide iodhydrique, éprouve une hydrogénation complète et se change entièrement en hydrure d'heptylène et ammoniacque,



Je reviendrai sur cette expérience dans la troisième partie. J'y signalerai également la reproduction du formène, que j'ai observée au moyen de la méthylaniline, alcali isomère avec la toluidine; et celle de l'hydrure d'éthylène, que j'ai observée au moyen de l'éthylaniline.

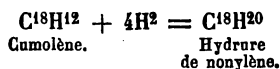
La reproduction de l'hydrure d'heptylène, au moyen de la toluidine'

achève de montrer que ce carbure est le produit normal de la saturation complète de toute la série toluénique par l'hydrogène.

### C. AUTRES CARBURES HOMOLOGUES DE LA BENZINE.

#### I. Cumolène, $C^{18}H^{12}$ .

1°. *Action d'un excès d'hydracide.* Une partie de cumolène pur (1), en présence de 80 parties d'hydracide à 280°, s'est changée à peu près entièrement en hydrure de nonylène,  $C^{18}H^{20}$  :



Ce dernier carbure bouillait entre 135 et 140°, comme le carbure des pétroles, dont il offrait la composition. Son odeur était de même citronnée et un peu camphrée. Il résistait à l'acide sulfurique fumant et tiède, à l'acide nitrique fumant et froid, au mélange de ces deux corps, enfin au brome.

La formation de ce carbure est accompagnée par le dégagement d'un volume énorme d'hydrogène sensiblement pur. Ce gaz résulte de la décomposition isolée de l'acide iodhydrique. Dans une expérience où je l'ai mesuré, ce volume répondait à 7 équivalents d'hydrogène libre pour 1 équivalent de cumolène transformé. L'iode mis à nu s'élevait dans cette expérience à 15 équivalents : ce qui répond exactement à la production de 7 équivalents d'hydrogène libre et à la fixation des 8 équivalents nécessaires pour transformer le cumolène en hydrure d'heptylène.

2°. *Action d'une quantité d'hydracide insuffisante.* Une partie de cumolène, chauffée à 280° avec 20 parties d'acide iodhydrique, éprouve une destruction presque complète. Une très-petite partie du carbure subsiste, mélangée avec des carbures plus hydrogénés ; il se forme une matière charbonneuse, et il se dégage un volume de gaz considérable, quoique moindre que dans le cas de la saturation complète du carbure par l'hydrogène.

Ce gaz ne cède rien au brome ; il est formé par un mélange d'hydrogène et d'hydrure de propylène, dans la proportion d'un peu plus de 2 volumes d'hydrure de propylène,  $C^3H^8$ , pour un volume d'hydrogène. Comme contrôle de cette analyse, l'hydrure de propylène a été isolé en nature par le procédé ordinaire, c'est-à-dire par l'action de l'alcool.

Cette formation d'hydrure de propylène, au moyen du cumolène, est

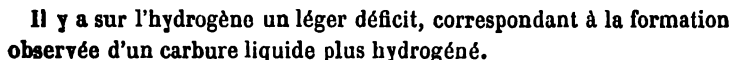
(1) Extrait du goudron de houille et bouillant vers 165°.

Pour tâcher de me rendre compte de la réaction, j'en ai pesé tous les produits. Voici les nombres d'une expérience :

|                                                              |                     |
|--------------------------------------------------------------|---------------------|
| Hydruure de propylène, $C^6H^8$ (à 0° et 0 <sup>m</sup> 760) | 175 <sup>cc</sup>   |
| Hydrogène libre                                              | 75 <sup>cc</sup>    |
| Charbon                                                      | 0 <sup>gr</sup> 145 |
| Iode libre                                                   | 3 <sup>gr</sup> 0   |

**Or les 175<sup>cc</sup> d'hydrure de propylène renferment :**

**Ces nombres conduisent immédiatement à l'équation suivante :**



La production simultanée du charbon et de l'hydrure de propylène, dans cette réaction, me paraît devoir être expliquée par des considérations toutes semblables à celles que j'ai développées en parlant du toluène et de la benzine (p. 24 et 95).

J'ai observé sur le xylène des phénomènes analogues à ceux que produit le cumolène. Ce carbure (1), chauffé avec 20 parties d'acide iodhydrique, s'est détruit, en donnant naissance à des gaz, à des carbures liquides et à du charbon.

**Le volume des gaz était beaucoup plus faible qu'avec le cumolène :**

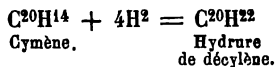
(1) **Extrait du goudron de houille et bouillant à 139°.**

ils étaient constitués par un mélange d'hydrogène et d'hydrure de propylène à volumes égaux. La nature de l'hydrure de propylène a été vérifiée en isolant ce gaz en nature par l'alcool.

Les carbures liquides étaient formés principalement par un mélange de xylène inaltéré et d'un carbure insoluble dans l'acide nitrique fumant, ce qui a permis de le séparer du xylène. Je n'ai pas examiné ce carbure de plus près, cette expérience étant l'une des premières que j'ai exécutées, et ayant eu lieu à une époque où je ne me rendais pas encore un compte exact des réactions. Mais je ne doute pas aujourd'hui que ce ne fût de l'hydrure d'octylène,  $C^{18}H^{18}$ . On voit que la réaction de l'acide iodhydrique sur le xylène, dans cette expérience, offre des caractères mixtes en quelque sorte, et participe à la fois des expériences de saturation totale et des expériences de destruction partielle, avec production de charbon et d'hydrure de propylène. Je n'ai pas cru utile de revenir sur cette expérience, à cause de la netteté des résultats que j'ai obtenus depuis avec la benzine, le toluène, le cumolène et le cymène.

### III. Cymène, $C^{20}H^{14}$ .

Le cymène véritable (1), chauffé à  $280^{\circ}$ , avec 80 parties d'hydracide, se transforme en hydrure de décylène,



J'ai déjà décrit cette expérience dans le présent Recueil. Elle établit la véritable constitution du cymène que j'ai extrait du goudron de houille (2).

Pour compléter les résultats que je viens d'exposer relativement à l'hydrogénation de la série aromatique, il me resterait à développer l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthylbenzine, sur le styrolène, sur la naphthaline et sur l'anthracène. Ces réactions sont des plus intéressantes, parce qu'elles déterminent le dédoublement des carbures que je viens d'énumérer en carbures plus simples et mettent ainsi en pleine évidence leur caractère complexe. Mais les considérations qui résultent de ces dédoublements sont trop essentielles pour être signalées en passant : je les développerai avec détail dans la cinquième partie de ce travail, partie relative aux carbures complexes et polymères.

(1) Extrait du goudron de houille et bouillant vers  $180^{\circ}$ . (*Bulletin*, t. VII, p. 41, et t. VIII, p. 226 [1867].)

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. VIII, p. 227.

Je me bornerai à appeler l'attention sur le passage direct qui résulte des présentes expériences entre les carbures benzéniques, générateurs de la série aromatique, et les carbures forméniques, générateurs de la série grasse. Nous avons vu en effet comment on peut changer entièrement :

La benzine  $C^{12}H^6$  en hydrure d'hexylène  $C^{12}H^{14}$ ,  
 Le toluène  $C^{14}H^8$  en hydrure d'heptylène  $C^{14}H^{16}$ ,  
 Le cumolène  $C^{18}H^{12}$  en hydrure de nonylène  $C^{18}H^{20}$ ,  
 Le cymène  $C^{20}H^{14}$  en hydrure de décylène  $C^{20}H^{22}$ .

Les nouveaux carbures offrent d'ailleurs toutes les propriétés des carbures forméniques véritables, et spécialement de ceux que MM. Pelouze et Cahours ont extraits des pétroles. C'est là une circonstance fort essentielle, soit au point de vue de la théorie, soit au point de vue des hypothèses que l'on peut faire sur la formation géologique des huiles de pétrole.

**Sur la formation de l'acétylène dans les combustions incomplètes opérées par la pile, par M. BERTHELOT.**

J'ai établi que l'acétylène prend naissance dans la combustion incomplète de presque toutes les substances organiques, brûlées directement et à haute température (1). La formation du gaz, dans cette circonstance, peut être attribuée à deux causes fort distinctes, savoir : l'oxydation elle-même, ou bien la haute température. Une très-haute température suffit en effet pour produire de l'acétylène avec presque toutes les substances organiques, que l'on opère soit par la chaleur seule (2), soit par l'étincelle électrique (3). Pour éclaircir complètement le problème, il s'agit donc de produire l'oxydation sans le concours d'une haute température.

C'est ce que j'ai réussi à exécuter, au moyen de la pile, sur un certain nombre de substances.

J'ai reconnu en effet que l'électrolyse d'une solution alcaline d'aconitate de potasse donne lieu à une certaine proportion d'acétylène. J'ai également observé ce gaz dans l'électrolyse du benzoate de potasse. L'acétylène se dégage au pôle positif, mêlé avec une grande quantité d'oxyde de carbone et d'oxygène. J'ai décrit ces expériences dans le Mémoire précédent (p. 27). Depuis, M. Bourgoïn a reconnu,

(1) *Bulletin*, t. vi, p. 91, 1866.

(2) *Annales de chimie*, 3<sup>e</sup> série, t. LXVII, p. 53, 59, 71.

(3) Voir mes expériences, même recueil, même volume, p. 59, 65, etc.

dans mon laboratoire, que l'électrolyse du succinate de potasse donne naissance en même temps que l'éthylène,  $C^4H^4$ , produit normal, à l'acétylène,  $C^2H^2$ , qui en représente le dérivé le plus prochain dans les oxydations incomplètes. Il est probable que l'on reconnaîtra également la formation de l'acétylène dans beaucoup d'autres oxydations électrolytiques, en opérant dans des conditions convenablement ménagées.

Quoi qu'il en soit, il demeure établi que les oxydations incomplètes peuvent donner naissance à l'acétylène, non-seulement lorsqu'elles s'effectuent sous l'influence de la chaleur, mais aussi lorsqu'elles ont lieu à basse température et dans une dissolution.

**Sur quelques phénomènes thermochimiques qui accompagnent la réaction de l'acide iodhydrique sur les matières organiques,**  
par M. BERTHELOT.

Après avoir exposé mes expériences sur la réduction totale des composés organiques par l'acide iodhydrique, je crois utile de présenter diverses considérations relatives aux phénomènes thermochimiques qui accompagnent cette réduction. En effet, c'est seulement par ces considérations que l'on peut rendre compte des conditions multiples et parfois singulières qui président à l'hydrogénation.

Le premier résultat qui mérite d'attirer notre attention, c'est la nécessité d'employer un grand excès d'acide iodhydrique dans la plupart des réactions. Soit, par exemple, la transformation de la benzine en hydrure d'hexylène. Nous avons vu que cette transformation se produit surtout avec une solution d'hydracide saturée à froid, d'une densité double de l'eau et employée en grand excès. L'acide dont la densité est seulement égale à 1,7 est sans action sensible. Or ce dernier fait suffit pour expliquer la nécessité d'employer un grand excès d'acide iodhydrique pour transformer la benzine. En effet, à mesure que l'acide se détruit par le fait même de la réaction, la richesse en acide de la solution aqueuse diminue, et si l'on n'emploie pas un grand excès de réactif, cette richesse ne tarde pas à s'abaisser au-dessous de la proportion convenable.

Maintenant il s'agit d'expliquer pourquoi l'acide au maximum de concentration produit seul la réaction. Or on peut concevoir pourquoi une solution étendue d'acide iodhydrique se décompose plus difficilement qu'une solution concentrée, si l'on remarque que la dissolution de l'acide dans l'eau dégage une très-grande quantité de chaleur. Dans une liqueur très-étendue, cette quantité de chaleur s'élève par chaque équivalent d'acide iodhydrique à 18600 calories. Mais dans une solution



déjà concentrée, l'acide iodhydrique se dissout en dégageant fort peu de chaleur. Or, d'autre part, la séparation de l'acide iodhydrique gazeux en hydrogène gazeux et iode solide répondrait, à la température ordinaire, à un dégagement de 3600 calories. Il résulte de ces chiffres que la décomposition en iode et hydrogène d'une solution étendue d'acide iodhydrique répond à une absorption de chaleur considérable (+15000 calories); autrement dit, elle exige l'accomplissement d'un travail considérable pour être réalisée. Mais, à mesure que la solution devient plus concentrée, le travail correspondant à la décomposition diminue de plus en plus, jusqu'à devenir nul ou même négatif (1).

Les réactions hydrogénantes seront donc d'autant plus faciles que la solution iodhydrique sera plus près du point de saturation.

Elles le seront aussi davantage, à mesure que l'on élèvera la température, parce que l'acide iodhydrique commence à se résoudre en ses éléments entre 200 et 300° (2). Les circonstances qui président à cette résolution, et qui ont été étudiées par M. Hautefeuille, concourent à montrer le rôle favorable exercé par un grand excès d'acide dans les réductions.

En effet, l'acide iodhydrique gazeux, en se décomposant, manifeste des phénomènes de dissociation. Entre l'iode, l'hydrogène et l'acide iodhydrique, il s'établit un certain équilibre, variable avec la température et diverses autres conditions. Cet équilibre tend, soit à arrêter la décomposition de l'hydracide à un certain terme, dans le cas où l'on opère sur l'acide préexistant; soit à limiter la combinaison de l'iode et de l'hydrogène au terme complémentaire, dans le cas où l'on opère sur les éléments libres.

La présence d'un nouveau corps, capable de s'unir à l'hydrogène, interviendra évidemment dans cet équilibre pour en changer la limite. Mais l'iode mis à nu exerce toujours une influence de même sens sur ladite limite: en effet, non-seulement l'iode tend à s'unir avec l'hydrogène libre, mais l'iode tend aussi à s'unir avec l'hydrogène combiné dans les corps organiques pour reproduire de l'acide iodhydrique. La réaction entre l'acide iodhydrique et le corps organique s'arrêtera donc, en général, si l'on n'emploie pas un certain excès d'acide

(1) Il faudrait, pour plus de rigueur, tenir compte de l'union de l'iode, qui devient libre, avec l'hydracide en excès, dans lequel il se dissout en formant de l'acide iodhydrique ioduré; mais l'expérience prouve que cette réaction ne donne lieu qu'à des effets calorifiques fort petits et que l'on peut négliger, quand il s'agit seulement de discuter le sens général des phénomènes.

(2) J'ai déjà insisté sur ce point dans le *Bulletin*, t. VII, p. 64 (1867), dans mon premier mémoire.

iodhydrique; elle s'arrêtera, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus vite que le rapport entre le poids du corps attaqué par l'hydracide et le poids de l'hydracide lui-même sera plus voisin de celui qui répondrait à une réaction théorique exprimée par les seuls équivalents. Un excès plus ou moins grand, mais toujours considérable, de l'hydracide devra être employé dans l'expérience. L'expérience confirme ces inductions.

Par exemple, dix à douze parties en poids d'une solution saturée à froid d'acide iodhydrique suffisent pour changer une partie d'alcool en hydrure d'éthylène;

Tandis que 50 parties de la solution d'hydracide sont nécessaires avec 1 partie d'acide acétique;

60 à 80 parties de la solution d'hydracide sont nécessaires avec 1 partie de benzine;

80 à 100 parties de la solution d'hydracide sont nécessaires avec 1 partie de naphtaline;

Cette dernière proportion est à peine suffisante avec l'acénaphène, l'anthracène et l'indigo;

Enfin la même proportion ne produit plus qu'une transformation partielle (60 à 70 centièmes) avec les matières ulmiques, la houille, le charbon de bois.

Les chiffres précédents établissent la nécessité d'un excès notable d'hydracide pour opérer les réductions; ils montrent en même temps que cet excès varie suivant les corps mis en expérience.

Examinons ce dernier point de plus près. La transformation d'une partie d'alcool en hydrure d'éthylène répond à la destruction de près de 6 parties d'acide iodhydrique anhydre. Le titre des 10 à 12 parties de solution, mises en expérience, a donc dû s'abaisser des deux tiers environ, en tenant compte de la richesse primitive de cette solution en acide iodhydrique.

La transformation d'une partie d'acide acétique en hydrure d'éthylène détruit environ 13 parties d'acide iodhydrique anhydre, ce qui abaisse le titre de la solution (50 parties) d'un peu moins d'un tiers, en tenant compte de l'eau qu'elle renferme.

Le changement de la benzine en hydrure d'hexylène détruit, comme nous l'avons établi plus haut, 14 parties d'hydracide sec, ce qui réduit à peu près d'un quart le titre de la solution (60 à 80 parties).

La métamorphose de la naphtaline en hydrures saturés détruit 16 à 18 fois son poids d'hydracide, ce qui diminue d'un cinquième le titre de la liqueur (80 à 100 parties).

La proportion d'hydracide détruit par l'anthracène et l'acénaphène est à peu près la même, sous le même poids, qu'avec la naphthaline; cependant il faut augmenter la proportion de l'hydracide, c'est-à-dire élever le titre final que la dissolution doit conserver à la fin de la réaction, pour que celle-ci s'effectue complètement.

Cette élévation du titre final est plus marquée encore avec l'indigo, et les matières ulmiques ou charbonneuses.

Dans ce qui vient d'être dit, nous n'avons pas tenu compte de l'hydrogène libre qui se produit dans le cours des expériences et dont la formation diminue encore le titre de la solution iodhydrique. Mais cette formation ne change rien au sens des résultats généraux qui viennent d'être énoncés: elle tend plutôt à les exagérer. En effet, nous avons déjà fait observer que la proportion d'hydrogène libre est d'ordinaire d'autant plus grande, pour un même poids d'hydracide mis en expérience, que le corps organique exige lui-même une plus grande quantité d'hydrogène pour être saturé.

Ces faits sont très-dignes d'intérêt: ils montrent qu'en général le titre iodhydrique de la solution, à la fin de l'expérience, doit être d'autant plus élevé, et par conséquent la proportion initiale de l'excès d'hydracide d'autant plus considérable, qu'un équivalent du composé mis en expérience doit fixer un nombre plus considérable d'équivalents d'hydrogène pour être saturé.

Je dis d'ailleurs, et j'insiste sur ce point, un nombre absolu plus considérable d'équivalents d'hydrogène, mais non un poids relatif. La benzine,  $C^{12}H^6$ , par exemple, exige une bien plus grande proportion d'hydracide que l'acétylène,  $C^4H^2$ , sous le même poids, pour le succès des expériences. On peut s'en assurer, en étudiant la réaction de l'hydracide sur l'iodhydrate d'acétylène. Cependant les deux carbures ont la même composition centésimale, et en outre l'acétylène fixe un poids relatif d'hydrogène une fois et demi aussi considérable. Mais chaque équivalent de benzine fixe 8 équivalents d'hydrogène, tandis que chaque équivalent d'acétylène en fixe seulement 4 équivalents.

Il y a plus: l'acide acétique exige à peu près autant d'hydracide que la benzine, pour être changé en hydrure forménique. Cependant, dans le cas de l'acide acétique; il faut fixer 6 équivalents d'hydrogène sur un équivalent d'acide, contenant 4 équivalents de carbone; tandis que le rapport du carbone de la benzine  $C^{12}$ , à l'hydrogène  $H^6$  qu'elle fixe, n'est pas même la moitié du précédent.

L'explication de toutes ces différences me paraît devoir être cherchée dans des considérations thermochimiques.

Examinons, en effet, les quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans la saturation par l'hydrogène des divers composés qui viennent d'être cités.

La réduction des composés organiques par l'acide iodhydrique peut être regardée comme la résultante de deux réactions, savoir : la décomposition de l'acide iodhydrique en iode et hydrogène libres, et l'action de l'hydrogène libre sur le principe organique. Il importe de distinguer ces deux réactions, en tenant compte de l'état de dissolution de l'acide iodhydrique.

En raison de cette dernière circonstance, la formation de l'hydrogène libre au moyen de l'acide iodhydrique donne lieu à des effets thermiques très-variables dans le cours de nos expériences. Au début, c'est-à-dire dans une solution saturée à froid, puis chauffée vers 280° dans un tube scellé, l'acide iodhydrique peut être envisagé comme très-voisin de l'état d'un gaz condensé, et comme se décomposant en hydrogène gazeux et en iode liquide. Ces conditions sont difficiles à faire entrer dans un calcul précis. Toutefois on peut calculer certaines limites extrêmes, entre lesquelles les quantités de chaleur demeurent comprises.

Si l'acide iodhydrique offrait l'état de gaz sous la pression ordinaire, et s'il donnait lieu à de l'hydrogène gazeux et à de l'iode solide, la décomposition répondrait à un *dégagement* de 3600 calories. Ce chiffre peut être regardé comme une limite extrême, qui n'est pas atteinte dans nos expériences, mais qui marque cependant le sens des phénomènes.

Cependant, à mesure que la réaction se produit, la quantité d'hydra-cide contenu dans la liqueur va en diminuant, et la décomposition se rapproche des conditions relatives à une liqueur étendue. Or, la décomposition d'un équivalent d'acide iodhydrique en solution très-étendue et à la température ordinaire absorbe 45000 calories. Ce chiffre peut être regardé comme une autre limite extrême, opposée à la précédente, laquelle n'est pas non plus atteinte dans nos expériences; mais elle achève de déterminer le sens des phénomènes.

En résumé, la décomposition d'un équivalent d'acide iodhydrique en iode et hydrogène peut, dans les cas extrêmes,

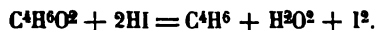
Soit dégager près de 3600 calories, s'il s'agit d'un acide gazeux;

Soit absorber près de 45000 calories, s'il s'agit d'un acide pris en solution étendue.

Nous avons montré plus haut comment ces chiffres expliquent la différence générale qui existe entre les réactions d'une solution très-con-

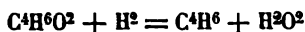
centrée et celles d'une solution étendue. Il faut entrer maintenant dans des détails plus spéciaux, en raisonnant, non-seulement sur l'hydracide, mais aussi sur le composé qu'il attaque; il faut montrer comment un changement de signe dans les effets calorifiques de certaines réactions peut résulter des chiffres précédents. Par suite, l'arrêt des réactions se produira, toutes les fois que l'on ne maintiendra pas le titre des solutions d'hydracide au-dessus d'une certaine limite, pendant toute la durée desdites réactions.

Soit d'abord le changement de l'alcool en hydrure d'éthylène,



Nous décomposerons le calcul de cette réaction en deux parties, en envisageant successivement l'action de l'hydrogène libre sur l'alcool et la transformation de l'acide iodhydrique en hydrogène et iode.

L'action de l'hydrogène libre sur l'alcool est exprimée par l'équation suivante :



Elle répond à un dégagement d'environ  $390000 - 367000 = 23000$  calories, en admettant les données que j'ai calculées dans mes *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques* (1).

Soit maintenant la décomposition des 2 équivalents d'acide iodhydrique, nécessaires à la réaction lorsqu'elle s'effectue dans une solution très-étendue, et à froid. Cette décomposition absorbe 30000 calories. Dans ces conditions, la transformation de l'alcool en hydrure d'éthylène répondrait donc à une absorption de 7000 calories environ.

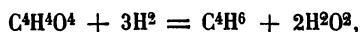
Mais si l'acide était gazeux, sa décomposition dégagerait au contraire 7200 calories, et la transformation de l'alcool en carbure répondrait à un dégagement total de 30000 calories.

On comprend donc que la réaction ait lieu directement, dans la dernière condition. Au contraire, elle ne pourra s'effectuer avec une solution très-étendue; mais elle commencera à devenir possible dès que la solution d'acide iodhydrique sera suffisamment concentrée pour que sa décomposition absorbe seulement 23000 calories. Ce n'est pas là, selon toute vraisemblance, une concentration excessive, et l'on peut concevoir pourquoi la réaction s'effectue avec une quantité d'hydracide relativement assez faible et telle que le titre de la liqueur s'abaisse des deux tiers pendant ladite réaction. Il est probable cependant que la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> sér., t. vi, p. 343 et 384 (1865).

vitesse de la réaction va en diminuant à mesure que la liqueur devient plus étendue, c'est-à-dire à mesure que le travail nécessaire pour décomposer l'hydracide devient plus considérable.

Examinons maintenant la réaction de l'acide iodhydrique sur l'acide acétique. Cette réaction exige le concours de 6 équivalents d'hydrogène,



et par conséquent la décomposition de 6 équiv. d'acide iodhydrique,



La réduction de l'acide acétique, par l'hydrogène supposé libre, donne lieu à un dégagement de chaleur facile à calculer. Car la chaleur de combustion du système initial,  $C^4H^4O^4 + 3H^2$ , est égale à 417000 calories (en supposant tous les corps ramenés à la température ordinaire); tandis que celle du système résultant,  $C^4H^6 + 3H^2O^2$ , est environ 367000. Il y a donc 40000 calories environ dégagées dans la transformation.

Pour achever le calcul, observons que la réduction de l'acide acétique exige 6 équivalents d'hydrogène, c'est-à-dire 6 équivalents d'acide iodhydrique. La chaleur dégagée par la réduction de l'acide acétique devra donc, s'il y a lieu, effectuer le travail nécessaire pour décomposer 6 équivalents d'acide iodhydrique.

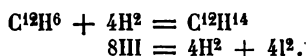
Au début de l'expérience, avec une solution très-concentrée et qui développe immédiatement l'acide sous forme gazeuse, il n'y a point de difficulté, puisque la décomposition de l'hydracide gazeux dégage de la chaleur. *A fortiori* en est-il de même de la réduction de l'acide acétique.

Mais, dans une solution diluée, cette même décomposition répond à une absorption de 15000 calories par équivalent, c'est-à-dire à 90000 calories pour 6 équivalents. La transformation de l'acide acétique en hydrure d'éthylène n'en dégageant que 40000, le résultat définitif serait donc, dans cette dernière condition, une absorption de chaleur égale à 50000 calories, soit à 8000 calories par équivalent d'hydracide décomposé. Comme les réactions directes n'ont pas lieu en général avec absorption de chaleur, la réduction de l'acide acétique devra s'arrêter, dès que la liqueur aura atteint un degré de dilution tel que le phénomène calorifique change de signe, dans les conditions des expériences. Ces conditions sont trop complexes pour être précisées plus exactement; mais la conclusion précédente n'en subsiste pas moins.

On peut même établir que la réduction de l'acide acétique est plus difficile que celle de l'alcool. En effet, cette dernière fournit déjà

11500 calories pour la décomposition de chaque équivalent d'acide iodhydrique ; tandis que la réduction de l'acide acétique n'en fournit que 6600. Elle s'arrêtera donc au sein d'une liqueur assez concentrée pour agir encore sur l'alcool.

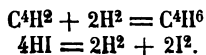
Mêmes raisonnements pour la benzine. Le changement de ce carbure en hydrure d'hexylène peut être décomposé en deux réactions, savoir : la décomposition de l'hydracide en hydrogène et en iode, et l'union de l'hydrogène avec le carbure,



Le premier phénomène peut être évalué avec probabilité (1), comme répondant à un dégagement voisin de 56000 calories. La seconde réaction répond aussi à un dégagement de chaleur avec l'acide gazeux ou voisin de cet état. La réduction de la benzine par l'hydracide gazeux répond donc, en définitive, à un dégagement de chaleur.

Mais il en est autrement lorsqu'on opère avec une solution étendue et à froid. Dans ce cas, la décomposition de 8HI répondrait à une absorption de 120000 calories, chiffre très-supérieur à 56000. La réaction devra donc s'arrêter à un certain degré de dilution, précisément comme avec l'acide acétique. On peut même observer que la différence 120000 — 56000 = 64000 se rapporte à 8 équivalents d'hydracide, ce qui fait environ 8000 calories absorbées par équivalent d'hydracide décomposable. Ces chiffres ne sont pas très-différents de ceux qui concernent l'acide acétique, 6600. Il en résulte que l'excès d'hydracide nécessaire pour saturer d'hydrogène, soit la benzine, soit l'acide acétique, ne doit pas être très-différent : ce que l'expérience vérifie.

On peut encore montrer pourquoi l'hydrogénation de l'acétylène,  $\text{C}^4\text{H}^2$ , est bien plus aisée que celle de la benzine,  $\text{C}^{12}\text{H}^6$  ; malgré l'identité de composition de ces deux carbures. En effet, l'hydrogénation de l'acétylène résulte des deux réactions suivantes :



(1) On peut évaluer la chaleur de la combustion de la benzine  $\text{C}^{12}\text{H}^6$

|                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| Comme voisine de                                                      | 777,000   |
| Celle de $4\text{H}^2$ est                                            | 276,000   |
|                                                                       | <hr/>     |
|                                                                       | 1,053,000 |
| D'autre part, celle de $\text{C}^{12}\text{H}^{14}$ peut être évaluée |           |
| comme voisine de                                                      | 997,000   |
|                                                                       | <hr/>     |
| Différence                                                            | 56,000    |

Ces calculs reposent sur les données et les raisonnements exposés dans me

La première réaction semble répondre à un dégagement de 72000 calories, d'après des calculs très-probables. La seconde réaction produit soit un dégagement de chaleur (14400 calories), dans les circonstances les plus favorables (acide gazeux se changeant en hydrogène gazeux et iode solide), soit une absorption de chaleur, dans les circonstances les moins favorables (solution étendue d'hydracide à froid). Dans ce dernier cas, la chaleur absorbée est égale à 60000 calories environ. Comme ce nombre est inférieur à 72000 calories, on voit que la transformation de l'acétylène en carbure saturé d'hydrogène doit donner lieu à un dégagement de chaleur, même dans les conditions les plus défavorables.

Il en est tout autrement de la benzine, ainsi qu'on l'a montré précédemment. Car la transformation de la benzine en hydrure d'éthylène ne peut être opérée par une solution de titre inférieur à 1,7 : ce qui s'explique parce que cette transformation répondrait à une absorption de chaleur, c'est-à-dire à un travail négatif, avec les solutions très-étendues d'acide iodhydrique.

Cette différence entre l'aptitude de l'acétylène et celle de la benzine à être surhydrogénés est d'autant plus remarquable que les deux carbures offrent la même composition : la benzine peut même être obtenue par la transformation polymérique directe de l'acétylène, comme je l'ai démontré. Mais cette transformation est accompagnée, comme la plupart des combinaisons directes, par un dégagement de chaleur considérable.

C'est là une remarque essentielle. Elle s'applique probablement à la formation de la plupart des carbures pyrogénés, tels que le styrolène, la naphthaline, l'anthracène, l'acénaphène. En effet, j'ai établi que ces carbures peuvent être obtenus par la réaction directe de carbures plus simples, et spécialement par la réaction de l'acétylène sur la benzine (styrolène), sur la naphthaline (acénaphène), etc. Je pense que ces réactions directes de l'acétylène sont accompagnées par des dégagements de chaleur.

Une telle opinion s'accorde, d'ailleurs, avec la stabilité croissante des carbures condensés. En effet, les composés chimiques sont d'autant plus stables, toutes choses égales d'ailleurs, que la quantité de chaleur dégagée dans leur formation a été plus grande.

Il doit résulter de là une diminution de plus en plus marquée dans la chaleur de combustion des carbures pyrogénés.

*Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les réactions organiques, Annales de Chimie, 4<sup>e</sup> série, t. VI (p. 380, 381, 389).*



Par suite, la saturation de ces carbures par l'hydrogène et leur changement en carbures saturés doivent répondre à des dégagements de chaleur de plus en plus faibles. Ces dégagements de chaleur seront moindres, dans tous les cas, que les dégagements qui répondraient à la saturation hydrogénée des carbures plus simples, tels que l'acétylène, les derniers étant capables de fournir les carbures complexes par synthèse directe et avec production de chaleur. On comprend dès lors, en se reportant aux considérations développées plus haut, qu'il faudra un excès croissant d'acide iodhydrique pour saturer d'hydrogène la naphthaline, l'anthracène et l'acénaphthène : ce que l'expérience vérifie.

Les mêmes considérations s'appliquent aux matières ulmiques et charbonneuses. En effet, la transformation du sucre en composés caraméliques, pour citer un exemple précis, est accompagnée, d'après M. Gelis (1), par un dégagement de chaleur, et il en est probablement de même des autres réactions analogues, dans lesquelles les matières ulmiques prennent naissance en vertu d'une déshydratation et d'une condensation moléculaire simultanées. Il résulte de là que la chaleur de combustion des matières ulmiques doit être en général moindre que celle des corps moins condensés dont elles dérivent par déshydratation. Il en résulte encore que le retour des composés ulmiques aux composés saturés d'hydrogène doit être de plus en plus difficile, parce que la réaction de l'hydrogène sur les composés ulmiques est de moins en moins capable de dégager la quantité de chaleur nécessaire pour décomposer l'acide iodhydrique étendu. Ainsi s'explique la nécessité d'employer 100 parties et au delà de la solution saturée d'hydracide pour transformer en carbures saturés l'ulmine, la houille, le charbon de bois.

On voit par les développements précédents comment il est possible de rendre compte, par des considérations thermochimiques des circonstances générales que j'ai observées en étudiant les réactions de l'acide iodhydrique sur les matières organiques.

Je pourrais essayer d'entrer dans plus de détails, et examiner non-seulement les résultats définitifs de chaque réaction, mais aussi les produits successifs auxquels elle donne naissance. En effet, on observe des résultats assez différents, suivant la marche graduelle des réductions. Tantôt les réactions successives d'hydrogénation dégagent progressivement, et par termes comparables ou même croissants, la somme

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> sér., t. LI, p. 381.

des quantités de chaleur qui correspondent à une saturation totale d'hydrogène. C'est là ce qui arrive, par exemple, dans les transformations successives de l'alcool en éther iodhydrique d'abord, puis en hydrure d'éthylène. La même gradation s'observe plus nettement encore dans les transformations successives de l'éthylène en iodure d'éthylène, puis en hydrure d'éthylène. Il n'y a là aucune difficulté spéciale.

Tantôt au contraire la réaction de l'acide iodhydrique donne lieu tout d'abord à un dégagement de chaleur très-considérable, et qui représente un chiffre presque égal à la somme totale des dégagements successifs. Dans ces cas, il est bien plus difficile de saturer d'hydrogène le produit formé tout d'abord. Il est clair que cette difficulté ne saurait être appréciée exactement tant que l'on se borne à établir une relation directe entre le corps primitif et le produit final saturé d'hydrogène. Ces phénomènes se présentent, lorsque l'on fait agir l'acide iodhydrique sur les corps transformables en substances ulmiques par les acides, par exemple sur les sucres ou sur le ligneux; ou bien encore sur les carbures susceptibles de polymérie, par exemple sur le térébenthène. Il est facile de vérifier l'exactitude de la relation que je signale dans les faits spéciaux que je viens de citer, bien que nous manquions, dans la plupart des cas, des données nécessaires pour effectuer le calcul rigoureux de ces effets successifs et des prévisions qui en sont les conséquences. Aussi me suffira-t-il d'avoir indiqué la marche générale des phénomènes.

En terminant, qu'il me soit permis d'insister sur la signification exacte des considérations et des calculs que je viens de développer. Ces considérations et ces calculs permettent de prévoir si telle ou telle réaction est possible, d'annoncer quelle en sera la direction, et quelles peuvent en être les limites. La prévision des phénomènes serait complète si nous pouvions annoncer avec certitude, et à l'aide de considérations du même ordre, les conditions qui rendent l'accomplissement des réactions, non-seulement possible, mais nécessaire. Mais sous ce rapport nos connaissances sont moins avancées.

Cependant on peut encore souvent résoudre le problème, dans des cas très-généraux qui se rencontrent surtout en chimie minérale, comme je vais l'indiquer tout à l'heure : mais ces cas ne comprennent pas encore l'acide iodhydrique. Tout ce que nous pouvons concevoir, dans cette dernière circonstance, c'est qu'il existe une liaison évidente entre la décomposition spontanée de l'acide iodhydrique à de certaines températures et les réactions qu'il produit au voisinage des mêmes températures : j'ai déjà insisté sur ce point (Bulletin de la Société, t. VII,

p. 64, 1867). Quoiqu'une notion précise des conditions déterminantes des réactions nous fasse encore défaut, cependant l'absence de cette notion ne me semble pas diminuer l'intérêt qui s'attache à la connaissance des conditions qui règlent les possibilités et sur lesquelles j'ai cru devoir m'étendre avec quelque détail.

**Sur quelques conditions générales qui président aux réactions chimiques, par M. BERTHELOT.**

Je crois que l'on peut formuler ce principe général : toute réaction chimique capable de donner lieu à un dégagement notable de chaleur, se produit nécessairement et d'une manière directe, pourvu qu'elle satisfasse aux conditions suivantes, dont la première seule est fondamentale :

1° La réaction est comprise dans la catégorie de celles qui atteignent leur limite dans un temps très-court, à partir de leur commencement.

2° La réaction est comprise dans la classe de celles qui commencent d'elles-mêmes, à la température initiale des expériences. — Les réactions exclues par cette condition s'opèrent conformément au principe, dès qu'elles sont amenées à se produire, sous l'influence d'une élévation de température ou autrement.

3° Enfin, les corps primitifs et les corps résultants appartiennent aux mêmes types, c'est-à-dire aux mêmes fonctions chimiques. — J'introduis cette condition pour simplifier la prévision des phénomènes ; mais elle ne me paraît pas indispensable.

Ce principe embrasse toutes les réactions rapides qui se produisent d'elles-mêmes entre les gaz, et la plupart des réactions opérées par voie humide, telles que les doubles décompositions salines, les déplacements réciproques des métaux ou de l'hydrogène par les métaux, les déplacements des acides par les acides, des bases par les bases, etc. (1). Il domine les lois de Berthollet ; car il conduit aux mêmes prévisions, dans les cas où ces lois se vérifient, et il prévoit les cas où elles sont en défaut, tels que le déplacement de l'iode, corps fixe, par le chlore, corps gazeux ; ou bien encore la dissolution par les acides forts des sels insolubles formés par les acides faibles, etc.

(1) Il y a lieu à une discussion spéciale pour le cas où un corps se sépare sous forme gazeuse, et pour des cas particuliers de liquéfaction et de diffusion. Mais cette discussion, trop longue pour figurer ici, confirme et précise le principe. L'étude de la réversibilité des transformations y joue un rôle essentiel. Les phénomènes inverses méritent aussi une discussion spéciale, dans laquelle je me

Les exemples numériques abondent trop pour en citer aucun ici en particulier. Cependant il m'a semblé intéressant d'appliquer à la vérification du principe quelques résultats curieux et en apparence anormaux, observés par M. Deville.

Soit la décomposition du chlorure d'argent par l'acide iodhydrique. Pour calculer la chaleur dégagée dans la réaction, on peut raisonner de la manière suivante. On forme l'iodure d'argent et l'acide chlorhydrique en suivant deux routes différentes :

| Première route.                               |             | Deuxième route.                                      |             |
|-----------------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------|-------------|
| $\text{Ag} + \text{I} = \text{AgI}$ dégage    | 18600       | $\text{Ag} + \text{Cl} = \text{Ag Cl}$ dégage        | 34800       |
| $\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$ (dissous) | 40200       | $\text{H} + \text{I} = \text{HI}$ (dissous)          | 15000       |
|                                               | <hr/> 58800 |                                                      | <hr/> 49800 |
|                                               |             | $\text{Ag Cl} + \text{HI} = \text{AgI} + \text{HCl}$ | $x$         |
|                                               |             | $x = 9000$                                           |             |

Donc il y a un dégagement de 9000 calories : ainsi le calcul aurait permis d'annoncer *a priori* la réaction.

Elle aura lieu également avec l'hydracide gazeux, circonstance dans laquelle le calcul indique 11000 calories dégagées.

La réaction de l'acide iodhydrique sur le bromure d'argent répond, avec le gaz, à 5900 calories ; en présence de l'eau, à 6400. Elle pouvait donc être prévue.

Enfin la réaction de l'acide bromhydrique sur le chlorure d'argent répond, avec le gaz, à 5000 calories ; avec l'acide dissous, à 2600.

On voit, par ces calculs, que la décomposition du chlorure d'argent par l'acide iodhydrique est aussi normale et aussi facile à prévoir que celle de l'iodure d'argent par le chlore.

Les mêmes calculs montrent que le chlorure de potassium doit être décomposé par l'acide iodhydrique ; ce que j'ai vérifié, en évaporant le mélange des solutions des deux corps (1). Un léger excès d'acide iodhydrique suffit pour déplacer complètement l'acide chlorhydrique. Les chlorures de sodium, de baryum, etc., sont également décomposés par le même acide.

Je me borne à citer aujourd'hui les résultats qui précèdent ; j'ai réuni un grand nombre de faits, les uns connus, les autres nouveaux, et j'ai rassemblé une multitude de chiffres, à l'appui du théorème général de thermochimie formulé au début de cette note. Je les pu-

bornerai à dire ici que la dissociation joue un rôle important. Je reviendrai en détail sur toutes ces discussions.

(1) Au contraire, HCl précipite KCl dans une solution concentrée de KI. Mais ce renversement du phénomène répond à un dégagement de chaleur, dû à la séparation du sel cristallisé ; il est donc conforme au principe.

blierai, dès que j'aurai trouvé le loisir nécessaire pour exposer ces résultats en détail.

**Analyse d'une eau minérale de Villa Salice, près Voghera (Piémont),  
par M. C. TISSANDIER.**

L'eau de Salice, qui n'a pas été étudiée jusqu'ici, est remarquable par la quantité considérable d'iode qu'elle renferme; c'est une eau très-chargée de différents sels et surtout de chlorure de sodium; elle est d'une couleur jaunâtre et sa densité est égale à 1,0397. Elle abandonne par le repos un sédiment rougeâtre assez abondant, qui atteint la proportion de 0<sup>gr</sup>,037 par litre et qui est essentiellement formé de matières organiques et d'oxyde de fer.

Evaporée à siccité à la température de 100° centésimaux, cette eau laisse un résidu pesant 65<sup>gr</sup>,532 et composé de :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Chlore                          | 37,990 |
| Iode                            | 1,218  |
| Brome                           | traces |
| Acide sulfurique                | 0,085  |
| Silice                          | 0,049  |
| Calcium                         | 1,123  |
| Magnésium                       | 0,172  |
| Potassium                       | traces |
| Sodium                          | 24,214 |
| Oxyde de fer                    | 0,012  |
| Alumine                         | 0,069  |
| Matières organiques             | 0,049  |
| Acide carbonique, oxygène, etc. | 0,581  |
|                                 | <hr/>  |
|                                 | 65,532 |

On peut combiner entre eux ces éléments de la manière suivante :

|                                                  |        |
|--------------------------------------------------|--------|
| Chlorure de sodium                               | 61,544 |
| Chlorure de calcium                              | 1,031  |
| Iodure de magnésium                              | 1,338  |
| Sulfate de chaux                                 | 0,144  |
| Carbonate de chaux                               | 0,811  |
| Carbonate de magnésie                            | 0,165  |
| Silice                                           | 0,049  |
| Oxyde de fer, alumine, matières organiques, etc. | 0,480  |
|                                                  | <hr/>  |
|                                                  | 65,532 |

On a séparé le chlore, l'iode et le brome au moyen d'une méthode assez rapide qui donne de bons résultats, et qui consiste à ajouter directement dans un volume déterminé de l'eau, de l'azotate de palladium. L'iode seul est précipité à l'état d'iodure de palladium qui est séparé

par filtration; le précipité lavé et séché est soumis à l'action de la chaleur qui chasse l'iode et laisse un résidu de palladium dont on détermine le poids, et qui fournit par le calcul la quantité d'iode correspondante.

La liqueur filtrée contenant le brome et le chlore est précipitée par le nitrate d'argent; on pèse les chlorures après filtration et fusion dans une capsule de porcelaine. Une partie du précipité est ensuite pesée dans un tube de verre vert que l'on chauffe en le faisant traverser par un courant de chlore. Le brome est éliminé par le chlore, et en déterminant la perte du poids du mélange on peut, au moyen d'une équation simple, calculer la quantité de brome contenue. Les autres substances ont été dosées par les méthodes ordinaires, sur lesquelles il est inutile d'insister.

Les résultats de l'analyse montrent que l'eau de Salice est très-riche en iode, et nous ne pensons pas que parmi les eaux minérales connues il en existe qui atteignent le chiffre de 1<sup>er</sup>,218 par litre; cette eau colore du reste l'amidon en un bleu très-intense; elle ne renferme que de très-petites quantités de sulfates et de carbonates terreux, et il est très-probable qu'elle est une dissolution de bancs de sel gemme iodifère qui doivent exister dans le sol. Le fait est du reste important à constater, et une compagnie qui a acquis cette source et les terrains environnants va s'occuper de ces recherches intéressantes.

Les effets de l'eau minérale de Salice sur l'économie animale ont été constatés par plusieurs médecins, et elle obtient déjà un certain succès en Lombardie et en Piémont; mais il se peut que des travaux de sondage habilement conduits amènent à la découverte d'une importante source d'iode.

Cette eau se trouve dans un puits qui a 18 mètres de profondeur, et qui est situé environ à 150 mètres au-dessus du niveau de la mer, à l'endroit même où les Apennins descendent dans la plaine du Pô. L'eau s'échappe d'une marne bleue pliocène à l'étage supérieur du terrain tertiaire. Cette marne recouvre des calcaires nummulitiques qui ont été déchirés en plusieurs points par des soulèvements de roches serpentineuses.

On rencontre dans les environs, et échelonnées sur une même ligne, d'autres sources salées analogues, qui alternent avec des sources de pétroles; on trouve aussi dans ces terrains des lignites et du soufre natif, et quelques fissures du sol laissent dégager en abondance de l'hydrogène protocarboné.

## ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

## CHIMIE ORGANIQUE.

Synthèse d'acides organiques, par M. L. CAMIUS (1).

I. *Acide chloreux et benzine.* — L'auteur a fait connaître récemment, dans une Notice préalable, l'acide *trichlorophénomalique*, qui résulte de l'action de l'acide chloreux sur la benzine.

Pour préparer le nouvel acide l'auteur emploie le procédé suivant :

On introduit dans des fioles un mélange froid de 1200 grammes d'acide sulfurique et de 600 grammes d'eau, puis 70 à 80 grammes de benzine pure. Après avoir agité vivement, on ajoute par petites portions 150 grammes de chlorate de potassium pur. A chaque addition on agite jusqu'à ce que le sel soit dissous. Il faut avoir soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 30 degrés. L'acide chlorique mis en liberté est réduit par une portion de la benzine en acide chloreux qui s'unit au reste. Au bout de trois à cinq jours il est nécessaire de porter la température à 60 ou 70 degrés, jusqu'à ce que les dernières portions de sel soient dissoutes. L'expérience est terminée lorsque la liqueur aqueuse a pris une teinte rougeâtre. Par le refroidissement il se déposerait du sulfate acide de potassium si l'on n'avait soin d'étendre la liqueur de la moitié de son volume d'eau.

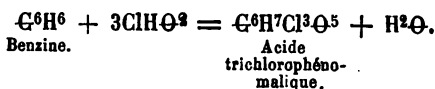
L'acide trichlorophénomalique est dissous en grande partie dans la liqueur acide, en petite quantité dans la benzine en excès qui surnage. On décante cette dernière, on évapore, on reprend le résidu par l'eau bouillante, puis on agite la solution aqueuse avec de l'éther, qui laisse l'acide trichlorophénomalique par l'évaporation. Pour le retirer de la liqueur aqueuse acide, on agite celle-ci pareillement avec de l'éther, qui dissout en même temps une petite quantité d'acide sulfurique et d'acide oxalique. L'éther ayant été chassé, on reprend par l'eau. On précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et on agite de nouveau avec de l'éther. Après l'évaporation de ce dernier, il reste une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 129. [Nouv. sér., t. LXVI.] Mai 1867.

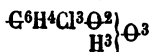
masse visqueuse, laquelle, abandonnée dans le vide, laisse déposer une partie de l'acide trichlorophénomalique, en cristaux.

On en obtient une nouvelle quantité en mêlant le résidu sirupeux avec de l'eau jusqu'à ce qu'il se soit produit un trouble permanent.

L'acide trichlorophénomalique prend naissance en vertu de la réaction suivante :



On peut exprimer sa constitution par la formule



et l'envisager comme un produit de substitution d'un acide,



qui serait un homologue de l'acide malique. Ces relations sont rappelées par le nom du nouvel acide.

L'acide trichlorophénomalique est incolore. Il cristallise dans des formes dérivées du prisme rhomboïdal oblique. L'eau chaude le laisse déposer en lamelles très-minces ; l'alcool, la benzine, l'éther, en tables rhomboïdales obliques plus épaisses.

L'acide cristallisé après fusion possède une densité de 1,5.

Il fond de 131° à 132°. L'acide fondu émet lentement des vapeurs qui se condensent en aiguilles cristallines. A quelques degrés au-dessus de son point de fusion, il émet des vapeurs blanches d'un nouvel acide, en même temps que des vapeurs aqueuses. Chauffé brusquement, il se décompose à environ 180° avec ébullition, en laissant un résidu de charbon. Il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool, l'éther, et assez soluble dans la benzine, surtout à chaud. La solution aqueuse se colore en rose à l'air.

Sous l'influence des agents réducteurs, tels que le zinc ou l'étain et l'acide chlorhydrique ou l'acide iodhydrique, il paraît se convertir en un acide  $\text{C}^6\text{H}^{10}\Theta^5$ .

Sous l'influence de l'acide iodhydrique très-concentré, ou d'un très-grand excès d'étain et d'acide chlorhydrique, il donne de l'acide succinique, formé sans doute par la décomposition de l'acide précédent.

La solution d'acide trichlorophénomalique est fortement acide ; elle précipite l'acétate de plomb et le nitrate d'argent, si l'on ajoute de l'ammoniaque avec précaution. Ses sels sont très-instables. Leur solution aqueuse prend au bout de peu de temps une réaction acide et il



se forme du chlorure. Avec l'eau de baryte en excès, il se forme du chlorure de baryum et un nouvel acide  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$ .



L'acide nitrique ou un mélange de chlorate de potassium et d'acide sulfurique étendu convertissent l'acide trichlorophénomalique en acide oxalique.

Parmi les produits accessoires qui prennent naissance en même temps que l'acide trichlorophénomalique par l'action de l'acide chloreux sur la benzine, l'auteur signale l'acide oxalique, un acide amorphe renfermant du chlore et de la benzine monochlorée  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}$ .

*Produits de réduction de l'acide trichlorophénomalique.* — L'acide  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ , qui se forme lorsqu'on chauffe l'acide trichlorophénomalique avec de la poudre de zinc, au bain-marie, est une masse incolore, complètement amorphe, déliquescente. Il forme des sels amorphes et est très-oxydable.

L'auteur s'est assuré, par des expériences nombreuses, qu'une réduction plus énergique de l'acide trichlorophénomalique donne naissance à un acide succinique identique avec l'acide succinique ordinaire. Cette réduction s'effectue très-facilement sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique à 150 ou 180°.

*Acide phénakonique*,  $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^4$ . — L'auteur nomme ainsi le produit qui résulte de la transformation de l'acide trichlorophénomalique sous l'influence de la baryte caustique.

Pour le préparer, il convient d'employer un acide parfaitement pur. On le dissout dans 20 fois son poids d'eau, on ajoute une solution de 3  $\frac{1}{2}$  à 4 parties d'hydrate de baryte cristallisé pour 1 partie d'acide, et on chauffe au bain-marie. Après avoir enlevé l'excès de baryte on concentre à pellicule. Le phénakonate de baryum cristallise abondamment en paillettes, et se dépose, en partie, à l'état de masses grenues. On peut en retirer une nouvelle quantité en concentrant l'eau mère jusqu'à ce que le chlorure de baryum commence à cristalliser; on ajoute alors à l'eau mère de l'acide sulfurique, on filtre et on concentre. L'acide phénakonique cristallise du sein de la liqueur acide.

On décompose de même par l'acide sulfurique le phénakonate de baryum pur.

L'acide phénakonique cristallisé au sein de l'eau renferme de l'eau de cristallisation qu'il ne perd complètement qu'à 130°.

Les cristaux humides sont transparents. Ils s'effleurissent en se desséchant.

L'acide phénakonique offre la même composition que l'acide aconitique, avec lequel il est métamérique. Il cristallise en prismes très-déliés, ou en aiguilles, ou en larges lamelles; par sublimation, en longs prismes à quatre ou à six pans, terminés par des sommets diédres. Chauffé, il demeure inaltéré à 170°; à 200° il se sublime rapidement; à 220° il émet des vapeurs aqueuses accompagnées de celles d'un nouvel acide : en même temps le résidu se charbonne.

L'acide phénakonique se dissout dans 148,7 fois son poids d'eau à 16°. Il résiste bien aux agents d'oxydation. C'est un acide énergique dont les sels possèdent la composition  $C^6H^3M^3O^6$ . Avec la potasse et la soude il forme aussi des sels cristallisables acides,  $C^6H^2K^2O^6$  et  $C^6H^5KO^6$ .

L'acide libre ne donne pas de précipitation avec les sels ordinaires. Les phénakonates d'ammonium et de baryum neutres précipitent le chlorure ferrique, l'acétate de cuivre, le nitrate d'argent, l'acétate de plomb.

L'auteur a préparé et analysés les sels suivants :

*Phénakionate monopotassique*,  $C^6H^5KO^6$ , tables ou prismes rhomboïdaux obliques.

*Phénakionate de calcium*,  $C^6H^3Ca^3O^6 + 2H^2O$ , belles tables nacrées.

*Phénakionate de baryum*,  $C^6H^3Ba^3O^6 + 2H^2O$ , tables ou lamelles nacrées, quelquefois prismes.

*Phénakionate de cuivre*,  $C^6H^3Cu^3O^6 + 2H^2O$ , poudre cristalline.

*Phénakionate de plomb*,  $C^6H^3Pb^3O^6$  (à 120°), lamelles rhomboïdales obliques et brillantes.

*Phénakionate d'argent*,  $C^6H^3Ag^3O^6$  (à 90°) lamelles ou prismes microscopiques brillants.

**Sur quelques acides tanniques, par M. H. ELASFWETZ (1).**

I. — *Sur les acides cafétannique et cafétique.* — Lorsqu'on fond l'acide cafétannique  $C^{14}H^8O^7$  avec 3 fois son poids de potasse caustique jusqu'à ce qu'il se dégage de l'hydrogène, il se convertit en acide protocatéchique  $C^7H^6O^4$ . Pour isoler cet acide on dissout la masse dans l'eau, on sursature par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther.

L'acide cafétannique a été préparé en précipitant partiellement par l'acétate de plomb une décoction de café, séparant le premier dépôt, et précipitant complètement la liqueur filtrée par le même réactif. Ce

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 219. [Nouv. sér., t. LX VI. Mai 1867.

dernier précipité, longtemps lavé à l'eau, a été décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur séparée du sulfure de plomb a été évaporée en consistance sirupeuse.

L'acide protocatéchique, qui prend naissance par l'action de la potasse fondante sur l'acide caféannique, est un produit final. Comme produit intermédiaire de cette réaction, l'auteur signale l'acide caféique.

*Acide caféique.* — Ce corps se forme lorsqu'on fait bouillir une partie d'acide caféannique avec 5 parties de potasse caustique d'une densité de 1,25. Au bout de 45 minutes, on verse le liquide dans une capsule et on le sursature immédiatement avec de l'acide sulfurique étendu. Il s'en sépare, par le refroidissement, une cristallisation abondante qui est l'acide caféique impur. On sépare les cristaux par expression, on agite le liquide avec de l'éther, qui en abandonne une nouvelle quantité par l'évaporation; on le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante avec addition de charbon animal.

Les cristaux purs sont d'un jaune paille et appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique. De sa solution alcoolique l'acide caféique se sépare en croûtes et en mamelons. Il est très-acide et décompose les carbonates facilement. Sa solution aqueuse, même très-étendue, donne avec le chlorure ferrique une coloration verte intense, qui passe au rouge foncé par l'addition de soude caustique.

L'acide caféique ne réduit pas, à l'ébullition, la solution cupro-alcaline, mais bien celle de nitrate d'argent. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur jaune qui devient d'un brun-rouge à chaud. L'acide nitrique le convertit en acide oxalique.

L'acétate de plomb donne, dans la solution d'acide caféique, un précipité jaune citron, le nitrate mercurieux un précipité jaune qui devient verdâtre. Le chlorure mercurique et le sulfate de cuivre n'y forment aucun précipité.

La composition de l'acide caféique est exprimée par la formule  $C^9H^8O^4$ . L'acide séché à l'air renferme de l'eau de cristallisation ( $\frac{1}{2}H^2O$ ).

Parmi les sels analysés nous mentionnerons les suivants :

*Sel de baryum*,  $C^9H^7BaO^4 + 2H^2O$ , cristaux mamelonnés;

*Sel de strontium*,  $C^9H^7SrO^4 + 2H^2O$ , croûtes cristallines jaunâtres;

*Sel de calcium*,  $C^9H^7CaO^4 + \frac{1}{2}H^2O$ , groupes de cristaux mamelonnés;

*Sel de baryum basique*,  $C^9H^5Ba^3O^4 + \frac{4}{3}H^2O$ , lamelles jaunâtres;

*Sel de plomb basique*,  $C^9H^5Pb^3O^4 + H^2O$ , précipité jaune citron

amorphe que produit la solution d'acétate de plomb dans l'acide caféique;

*Caféate de caféine*,  $C^9H^{10}Az^4O^2, C^9H^8O^4 + 2H^2O$ , aiguilles fines groupées en aigrettes, fournies par le refroidissement d'une solution de quantités équivalentes de caféine et d'acide caféique dans l'eau bouillante.

Lorsqu'on fait fondre l'acide caféique avec de la potasse caustique, il se dédouble entièrement en acide protocatéchnique et en acide acétique. Par la distillation sèche, l'acide caféique se convertit en pyrocatéchine (acide oxyphénique).

L'acide iodhydrique fumant réduit l'acide caféique avec formation d'une substance oléagineuse qui montre les réactions de la pyrocatéchine et paraît identique avec l'isomère de ce corps qu'a décrit M. H. Müller.

L'acide caféique est triatomique; c'est le troisième terme de la série suivante :

$C^9H^7O, H^2O$ , acide cinnamique;

$C^9H^6O, 2H^2O$ , acide coumarique (paracoumarique);

$C^9H^5O, 3H^2O$ , acide caféique.

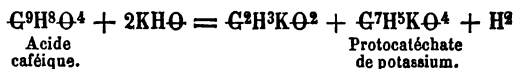
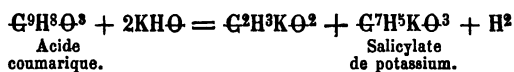
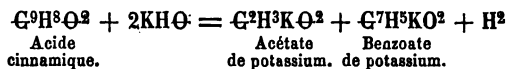
Une série parallèle est formée par les trois acides suivants :

$C^7H^5O, H^2O$ , acide benzoïque;

$C^7H^4O, 2H^2O$ , acide salicylique;

$C^7H^3O, 3H^2O$ , acide protocatéchnique.

Par l'action de la potasse en fusion, les acides de la première série se dédoublent en acides de la seconde série et en acide acétique.

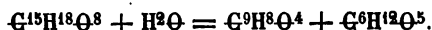


L'acide caféique est isomérique avec cinq autres acides déjà connus, savoir : avec l'acide insolinique produit par l'oxydation du cumène, avec l'acide (homotéréphtalique?) que M. Glinzer a obtenu en oxydant l'éthylxylène, avec l'acide camphrénique de M. Schwanert, avec l'acide uvitique de M. Finkh, enfin avec l'acide isuvitique que M. Barth a préparé avec la gomme-gutte.

L'acide caféique n'est pas le seul produit de l'action de la potasse sur

**l'acide cafétannique** : une matière sucrée prend naissance dans la même réaction. On l'a extraite de la liqueur d'où l'acide caféique avait cristallisé, en agitant d'abord cette liqueur avec de l'éther, neutralisant ensuite par la potasse, évaporant et reprenant le résidu brun par l'alcool. L'extrait alcoolique, amené à siccité, a été repris par l'eau; la solution a été précipitée par le sous-acétate de plomb; le liquide filtré, débarrassé de l'excès de plomb, a été évaporé dans le vide. Il est resté un produit sirupeux qui a été soumis à une nouvelle purification, sans qu'on soit néanmoins parvenu à le faire cristalliser.

La composition de ce produit répond à peu près à la formule  $C^6H^{10}O^4$ , qui diffère de la mannitane par  $H^2O$  en moins. La formation de ce produit démontre que l'acide cafétannique est de la nature des *glucosides*. Les analyses qui ont été faites de ses sels peuvent conduire à la formule  $C^{15}H^{18}O^8$ , qui permettrait d'exprimer son dédoublement en acide caféique par l'équation suivante :



II. — *Sur les principes constituants du thé.* — D'après MM. Peligot, Mulder et Rochleder, le thé renferme, indépendamment des matières organiques ordinairement contenues dans les végétaux, de la caféine, une substance à laquelle il doit son arôme, de l'acide quercitannique (Mulder) et de l'acide bohéique (Rochleder). L'acétate de plomb précipite le premier de ces acides de l'infusion aqueuse, le sous-acétate de plomb précipite le second. L'auteur a rencontré dans le premier précipité, indépendamment de l'acide tannique, de l'acide gallique et de l'acide oxalique.

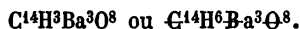
Le second précipité plombique est un mélange de tannate, de galate, d'oxalate de plomb, auquel est mêlée probablement une combinaison plombique du *quercitrin* qui donne à ce précipité sa couleur jaune; du moins, lorsque, après avoir décomposé ce précipité par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir la liqueur avec de l'acide sulfurique faible, et qu'on l'épuise ensuite par l'éther, celui-ci en extrait de la *quercétine*, en même temps qu'il s'est formé du sucre.

**Sur l'acide protocatéchique, par M. L. BARTH (1).**

L'auteur a entrepris quelques expériences dans le but de décider la question de savoir si l'acide protocatéchique est un acide bibasique

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 246. [Nouv. sér., t. LXVI.] Mai 1867.

ou tribasique. M. Strecker avait préparé un sel de plomb  $C^{14}H^3Pb^3O^{10}$  (1) qui perd HO à  $130^\circ$ , et qui sans doute eût donné à une plus haute température le sel anhydre  $C^{14}H^3Pb^3O^8$ . Il existe un sel de baryum basique qui offre une composition analogue. Il se dépose sous forme de mamelons lorsqu'on ajoute à une solution concentrée du sel monobasique de l'eau de baryte saturée et qu'on abandonne la liqueur en vase clos. Séché à  $130^\circ$ , ce sel renferme :



Voulant convertir l'acide protocatéchique en acide gallique, l'auteur a commencé par préparer l'acide bromoprotocatéchique, en broyant l'acide solide avec du brome. L'acide bromé,  $C^7H^3BrO^4$ , qui se forme à froid, se dépose du sein de l'eau bouillante en groupes d'aiguilles fines rhomboïdales.

Lorsqu'on chauffe cet acide au creuset d'argent avec quatre fois son poids d'une solution très-concentrée de potasse jusqu'à consistance épaisse, qu'on dissout le tout dans l'eau, qu'on sursature par l'acide sulfurique et qu'on épuise par l'éther, celui-ci extrait un acide cristallisable en aiguilles fines et appartenant au système rhombique. Ces cristaux montrent les réactions de l'acide gallique et ont donné à l'analyse des nombres voisins de ceux qu'exige la formule de cet acide.

Par sublimation ils ont donné une matière cristalline qui possédait les caractères de l'acide pyrogallique. Ainsi, l'acide gallique dérive en ligne directe, non-seulement de l'acide salicylique, mais encore de son isomère, l'acide paroxybenzoïque :

|                      |                                     |
|----------------------|-------------------------------------|
| Acide salicylique    | $C^7H^6O^3$ , acide paroxybenzoïque |
| Acide oxysalicylique | $C^7H^6O^4$ , acide protocatéchique |
| Acide gallique       | $C^7H^6O^5$ , acide gallique.       |

L'auteur ajoute que l'acide carbohydroquinonique, qu'il a obtenu en fondant l'acide quinique avec la potasse caustique, a présenté le même point de fusion, la même forme cristalline, les mêmes réactions que l'acide protocatéchique préparé, soit avec l'acide pipérique, soit avec l'huile essentielle de girofle.

**Sur l'acide méliolotique et sur sa production artificielle à l'aide de la coumarine, par M. CONSTANTIN ZWENGER (2).**

L'acide méliolotique a été découvert, en 1863, par MM. Zwenger et Bodenbender, dans le mélilot, où il existe en partie à l'état de liberté,

(1) C = 6; H = 1; O = 8.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. v du supplément, p. 100 (1867).

en partie combiné à la coumarine. D'après sa composition  $C^{18}H^{10}O^6$ , il est homologue avec l'acide salicylique; il renferme  $H^2$  de plus que l'acide coumarique. Pour extraire l'acide méliiotique, on précipite par le sous-acétate de plomb, dont on évite d'employer un excès, la solution aqueuse claire de l'extrait éthéré du méliot; on épuise ce précipité par l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci ne laisse plus déposer par le refroidissement des cristaux de méliotate de plomb. On décompose ensuite le sel ainsi purifié par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore au bain-marie la liqueur filtrée. Pour purifier l'acide méliiotique, on y ajoute de l'acétate neutre de plomb, qui y produit un précipité cristallin, dense et blanc, de méliotate de plomb pur. Si ce sel retenait encore de la coumarine, ce qui se reconnaît facilement à l'odeur, on l'enlèverait facilement par l'éther. Enfin on décompose le méliotate de plomb pur par l'hydrogène sulfuré, et l'on fait cristalliser la solution aqueuse. 100 livres de plantes sèches donnent  $1\frac{1}{2}$  à 2 onces (1 à 1,25 p. 1000) d'acide méliiotique.

A  $18^\circ$ , l'acide méliiotique se dissout dans 20 parties d'eau, et dans op, 918 seulement à  $40^\circ$ . Il est encore plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse saturée l'abandonne lentement en prismes volumineux qui ressemblent à l'arragonite. Il fond à  $82^\circ$ . Ses solutions sont très-acides; elles offrent une saveur amère et une odeur de miel. L'acide méliiotique décompose les carbonates et dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. Les alcalis en excès communiquent à sa solution une teinte verdâtre d'autant plus faible que l'acide est plus pur. En contact avec l'ammoniaque en excès, même à l'abri de l'air, elle se colore en indigo et finalement prend une teinte rougeâtre; cette dernière apparaît immédiatement si l'on chauffe. L'acide méliiotique colore le chlorure ferrique en bleu, mais cette coloration fait bientôt place à un précipité brunâtre. Le chlorure de chaux colore sa solution en jaune à froid, en rouge à chaud. Traité par la potasse en fusion, l'acide méliiotique se transforme en acide salicylique et en acide acétique :



*Anhydride méliiotique.* — L'acide méliiotique donne par la distillation un produit huileux et de l'eau; il ne reste que peu de charbon. Les premières portions sont troublées par de l'eau; les suivantes sont claires et incolores; les dernières sont rougeâtres ou violettes. Le produit rectifié est incolore et incristallisable; il se dissout lentement dans l'eau

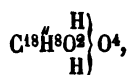
(1)  $C = 6$ ;  $H = 1$ ;  $O = 8$ .

chaude qui, par l'évaporation, fournit des cristaux d'acide mélilotique. Le produit distillé doit donc être son anhydride, et l'analyse a confirmé cette supposition, car il renferme  $C^{18}H^{10}O^6 - 2HO = C^{18}H^8O^4$ . Pour l'obtenir en cet état, il convient de le dessécher sur du chlorure de calcium et de le redistiller; il se prend alors en masse lorsqu'on l'abandonne dans le vide.

L'anhydride mélilotique cristallise en tables rhomboïdales dures et brillantes, fusibles à 25° en un liquide très-réfringent; il bout à 272°. Son odeur rappelle celle de la coumarine, dont il ne diffère que par  $H^2$  en plus. Chauffé, il répand une odeur d'essence de cannelle. Il donne avec l'alcool et l'éther des solutions parfaitement neutres; il est insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout une petite quantité, qui se sépare par le refroidissement. L'action prolongée de l'eau le transforme en acide mélilotique.

L'anhydride mélilotique se forme en petite quantité lorsqu'on maintient pendant quelque temps de l'acide mélilotique fondu à la température du bain-marie.

*Mélilotates.* — Ils sont cristallisables; ceux qui sont solubles ont été préparés par l'action de l'acide libre sur les carbonates correspondants; les autres, par double décomposition. Ils fondent facilement, quelques-uns même au-dessous de 100°. A une température élevée, ils abandonnent de l'anhydride mélilotique et se colorent en violet. Chauffés plus fort, ils se charbonnent et donnent de l'acide phénique. Tous les sels examinés par l'auteur sont monobasiques. Les dérivés étherés et amidés sont également ceux d'un acide monobasique. Néanmoins, l'auteur admet que l'acide mélilotique est diatomique, et le représente par la formule



dans laquelle h représente l'atome d'hydrogène non remplaçable par un métal.

*Mélilotate de potassium*,  $C^{18}H^9KO^6$ . — Très-soluble dans l'eau et l'alcool, cristallisable en masse feuilletée, fusible à 125° et perdant de l'eau de cristallisation. Sa réaction est alcaline. Sa solution alcoolique, additionnée d'éther, l'abandonne sous forme d'une couche oléagineuse.

Le sel d'ammonium cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'eau et l'alcool; sa réaction est acide.

*Mélilotate de baryum*,  $C^{18}H^9BaO^6 + 3HO$ . — Il forme de fines aiguilles nacrées, solubles dans l'eau et dans l'alcool; sa réaction est légèrement



**alcaline.** Il perd de l'eau de cristallisation à 100°. Traité par un excès de baryte, ce sel ne donne pas de sel bibasique.

**Métilotate de calcium**,  $C^{18}H^9CaO^6$ . — S'obtient en précipitant une solution concentrée du sel ammoniacal par le chlorure de calcium. Il se sépare presque complètement, quand les liqueurs sont étendues, en petits sphéroïdes blancs, à structure fibreuse. Il ne se dissout que difficilement à chaud dans l'eau et dans l'alcool, mais il est soluble dans l'acide acétique chaud, d'où il cristallise par le refroidissement.

**Métilotate de magnésium**,  $C^{18}H^9MgO^6 + 4HO$ . — Soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool; réaction faiblement alcaline. Il cristallise en écailles nacrées, grasses au toucher. Il est efflorescent et perd toute eau à 100°.

**Métilotate de zinc**,  $C^{18}H^9ZnO^7 + HO$ . — Tables quadrangulaires groupées en rosettes, en partie blanches et mates. Sa réaction est acide; il est peu soluble à froid, un peu plus à chaud; il fond au-dessous de 100°. Il perd son eau de cristallisation à 100°.

**Métilotate de cuivre**,  $C^{18}H^9CuO^6 + HO$ . — Précipité cristallin vert qui ne se forme que lentement lorsqu'on emploie des liqueurs étendues pour le produire. On peut aussi l'obtenir par dissolution de l'oxyde de cuivre dans une solution alcoolique froide d'acide métilotique; il se sépare alors de la liqueur verte, convenablement évaporée, en agrégations fibreuses. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool froid. Il perd son eau de cristallisation à 100°. Lorsqu'on fait bouillir sa solution alcoolique, il se dépose un précipité blanc bleuâtre et la liqueur se décolore. L'éther provoque à froid la même décomposition. Le précipité ainsi obtenu renferme 45,4 p. 100 d'oxyde de cuivre.

**Métilotate de plomb**,  $C^{18}H^9PbO^6$ . — Précipité blanc cristallin, soluble dans un excès de sous-acétate de plomb. Si les solutions sont étendues et si l'on emploie l'acétate neutre de plomb pour le produire, ce précipité ne se forme pas immédiatement. Insoluble dans l'éther, l'eau froide et l'alcool, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il se sépare complètement en petits prismes aplatis. L'acide acétique le dissout facilement et le laisse cristalliser sans altération.

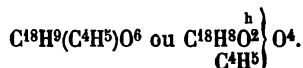
**Métilotate d'argent**,  $C^{18}H^9AgO^6$ . — Précipité caillibotté blanc, très-impressionnable à la lumière, un peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en aiguilles soyeuses presque toujours colorées en gris.

Les sels mercureux et mercuriques donnent avec l'acide métilotique des précipités cristallins blancs qui ne se forment que lentement avec des liqueurs étendues.

L'éther métilotique peut s'obtenir par l'action de l'iodure d'éthyle sur

le méliotate d'argent. La réaction a lieu très-facilement au bain-marie; comme le sel d'argent renferme de l'eau, l'éther formé se dépose à l'état oléagineux sous une couche d'eau. Si l'on veut remplacer le sel d'argent par le sel de plomb, il faut opérer dans des tubes scellés. L'éthérisation se fait très-facilement en saturant d'acide chlorhydrique une solution alcoolique d'acide méliotique et en faisant bouillir. Après le refroidissement, on ajoute de l'alcool et on lave le liquide séparé, d'abord à la soude, puis à l'eau; on le redissout dans l'alcool et l'on évapore à consistance sirupeuse. Le résidu cristallise à une basse température; on exprime ces cristaux et on les fait cristalliser de nouveau.

Le méliotate d'éthyle cristallise de sa solution éthérée en gros prismes incolores, rhomboïdaux obliques. Il est doué d'une légère odeur de cannelle et émet, lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine, des vapeurs très-irritantes. Il fond à  $34^{\circ}$  et bout sans décomposition à  $273^{\circ}$ . Insoluble dans l'eau, il se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'éther; l'eau bouillante en dissout aussi une petite quantité. La composition de cet éther est représentée par



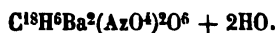
La potasse le décompose rapidement.

*Acide bibromoméliotique.* — Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du brome à de l'acide méliotique sec, le mélange devient d'abord pâteux, puis de nouveau solide, en même temps qu'il se dégage beaucoup d'acide bromhydrique. Le produit de la réaction, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool faible et bouillant, s'en sépare par le refroidissement en aiguilles incolores, brillantes et transparentes. C'est le dérivé bibromé  $C^{18}H^8Br^2O^6$ . Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par le refroidissement; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à  $115^{\circ}$  et distille sans altération.

Son sel de baryum,  $C^9H^7Br^2BaO^6 + 5H^2O$ , est soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool chaud; sa réaction est alcaline; il cristallise en aiguilles soyeuses, qui perdent leur eau à  $100^{\circ}$ .

*Acide binitroméliotique.* — L'acide azotique d'une densité de 1,2 dissout l'acide méliotique avec une coloration rouge, sans qu'il y ait production de vapeurs nitreuses; par un repos prolongé, la solution laisse déposer des cristaux rougeâtres. Si l'on fait bouillir l'acide méliotique avec de l'acide azotique concentré, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de vapeurs nitreuses et que la solution soit devenue jaune, de rouge qu'elle était d'abord, on obtient par le refroidissement des cristaux

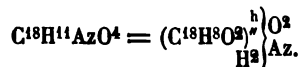
jaune pâle mélangés de cristaux incolores. L'acide fumant opère cette transformation même à froid. La première méthode fournit un produit plus abondant, mais moins pur ; dans la seconde, il se forme plus ou moins d'acide oxalique. On purifie les cristaux en les dissolvant de nouveau dans l'eau, puis dans l'alcool. Les analyses de l'auteur s'accordent avec la formule  $C^{18}H^8(AzO^4)^2O^6$  : seulement la quantité de carbone trouvée était toujours trop forte, ce qui tient sans doute à la présence d'une petite quantité d'acide mononitré. Son sel de baryum correspond à la formule.



Le sel d'argent  $C^{18}H^8Ag^2(AzO^4)^2O^6$ , qui exige 43,9 p.  $\%$  d'argent, n'en a donné que 42 et 43,2 p.  $\%$ .

L'acide binitroménilotique est peu soluble à froid, plus soluble à chaud. Il se dépose en aiguilles par le refroidissement ; il se sépare de l'alcool bouillant en cristaux brillants, qui paraissent être des prismes rhomboïdaux droits. Ces cristaux sont jaune de miel. L'acide nitroménilotique est doué d'un pouvoir colorant considérable, rappelant celui de l'acide picrique. Sa saveur est astringente, puis amère. Il se dissout dans les alcalis avec une coloration jaune rougeâtre. Il fond à 155° et ne détone pas par la chaleur ; on peut le sublimer entre deux verres de montre. Les nitroménilotates sont jaunes, peu solubles et cristallins.

*Amide ménilotique.* — L'anhydride ménilotique se dissout à froid dans l'ammoniaque concentrée, et cette solution abandonne par l'évaporation de fines aiguilles soyeuses d'amide ménilotique ; celle-ci se forme aussi par l'action de l'ammoniaque sur l'éther ménilotique. L'amide ménilotique est un peu soluble à froid, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond à 70° et se dédouble à une température plus élevée en anhydride et ammoniaque. Les alcalis et les acides la décomposent facilement. Le chlorure ferrique colore ses solutions en bleu indigo. L'analyse de l'acide ménilotique conduit à la formule



*Formation artificielle de l'acide ménilotique avec la coumarine.* — La composition de l'acide ménilotique pourrait faire supposer qu'il dérive de la coumarine par fixation de 2 équivalents d'eau, puis de 2 équivalents d'hydrogène :

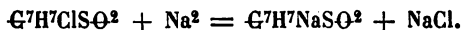


C'est en partant de cette idée que l'auteur a fait agir l'hydrogène

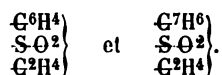
naissant sur la coumarine. Celle-ci n'est pas modifiée par l'action de l'amalgame de sodium sur sa dissolution dans la potasse ; mais en opérant à 40-60° sur de la coumarine en présence de beaucoup d'eau additionnée d'un peu d'alcool pour faciliter sa dissolution, la transformation de la coumarine en acide mélilotique se fait peu à peu ; il ne faut ajouter l'amalgame que peu à peu, à mesure que la réaction alcaline, qui s'établit d'abord, disparaît. Lorsque toute la coumarine a disparu, on acidule la liqueur d'acide acétique et l'on concentre au bain-marie ; il se sépare d'abord un peu de coumarine non modifiée, et la solution étant additionnée d'acétate de plomb donne un précipité cristallin de mélilotate de plomb. L'auteur admet donc que dans la plante la coumarine se transforme d'abord en acide coumarique, puis celui-ci en acide hydrocoumarique ou acide mélilotique. De fait, l'auteur a constaté qu'il se forme de l'acide coumarique pendant l'action de l'amalgame de sodium sur la coumarine.

**Sur l'acide toluolsulfureux, par MM. Robert OTTO  
et Oscar de GAUBER (1).**

**I. Préparation et propriétés de l'acide toluolsulfureux.** — Cet acide s'obtient par l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorure toluénysulfureux dissous dans de l'éther exempt d'eau et d'alcool, ou dans de la benzine :

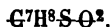


L'action est terminée lorsque le mélange salin se dissout entièrement dans l'eau ; on dissout alors le tout dans ce liquide et l'on décompose le produit par l'acide chlorhydrique ; celui-ci déplace l'acide toluolsulfureux, qui se sépare en bouillie cristalline. Il faut, autant que possible, éviter l'action de l'oxygène. L'acide toluolsulfureux est tout à fait pur après deux cristallisations dans l'eau. Indépendamment de cet acide, il se forme, quand on opère sur une solution étherée, un composé cristallisable en beaux prismes rhomboïdaux aigus ayant pour composition  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{S}\cdot\text{O}^2$ . On observe un fait analogue dans la préparation de l'acide benzolsulfureux ; dans ce cas on obtient le composé  $\text{C}^8\text{H}^8\text{S}\cdot\text{O}^2$ , qui est oléagineux. Ces produits secondaires sont insolubles dans l'eau. Les auteurs les considèrent comme du sulféthylène-phénylène et du sulféthylène-toluyène :



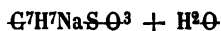
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 92. [Nouv. sér., t. LXVI.]  
Avril 1867.

L'analyse de l'acide toluolsulfureux cristallisé, séché dans le vide, en présence d'acide sulfurique et d'une solution alcaline d'acide pyrogallique, a conduit à la formule



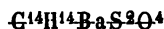
L'acide toluolsulfureux, ou hydrure de sulfotoluényle, cristallise en tables nacrées rhomboïdales, incolores et d'un aspect gras; lorsqu'il s'est déposé d'une solution aqueuse étendue, il forme quelquefois de longues aiguilles rayonnant autour d'un centre. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau bouillante, qui répand alors une odeur aromatique et ozonée. Il fond à 85° et se décompose au-dessus de 100°.

II. *Action de l'oxygène.* — L'acide toluolsulfureux se conserve bien dans l'oxygène sec, mais dans l'oxygène humide il absorbe ce gaz en même temps que de l'eau, pour se transformer en *acide toluolsulfurique*  $\text{C}^7\text{H}^8\text{S}\text{O}^3$ , fusible à 104-105°, et dont le sel de sodium



cristallise en lamelles nacrées.

III. *Toluolsulfites.* — Les sels alcalins sont solubles dans l'eau, et cristallisables dans l'alcool absolu. Le *sel de calcium*  $\text{C}^{14}\text{H}^{14}\text{CaS}^2\text{O}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$  se sépare de sa solution en lamelles incolores. Le *sel de baryum*



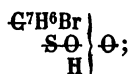
forme des lamelles flexibles, insolubles dans l'eau froide et qui ne sont pas mouillées par l'eau. Le *sel d'argent*  $\text{C}^7\text{H}^7\text{AgS}\text{O}^2$  forme un précipité blanc soluble dans beaucoup d'eau bouillante, d'où il se sépare en lamelles irisées. La plupart des solutions métalliques donnent des précipités dans la solution des toluolsulfites.

Le *toluolsulfite d'éthyle* est un liquide soluble dans l'éther, décomposable par la distillation. Il se forme lorsqu'on dissout l'acide toluolsulfureux dans de l'alcool chaud, saturé d'acide chlorhydrique.

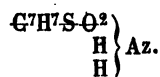
IV. *Action du brome.* — L'acide toluolsulfureux, en suspension dans l'eau, absorbe le brome, en se transformant en une masse friable, cristallisable dans l'éther en gros prismes rhomboïdaux: c'est le bromure de sulfotoluol  $\text{C}^7\text{H}^7\text{BrS}\text{O}^2$ , fusible entre 95° et 96°, insoluble dans l'eau, soluble dans la benzine, l'éther et l'alcool. Ce composé est bien du bromure de sulfotoluol



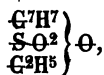
et non de l'acide bromotoluolsulfureux



car, traité par l'ammoniaque, il donne du bromure d'ammonium et de la sulfotoluamide déjà décrite par M. Jaworsky



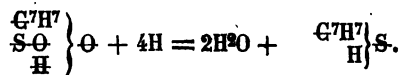
Chauffé pendant quelque temps avec de l'alcool absolu, il donne de l'acide bromhydrique et du sulfotoluate d'éthyle fusible à 32°,



identique avec celui décrit par M. Jaworsky. Enfin, traité par la potasse concentrée, ce bromure donne du sulfotoluate  $\text{C}^7\text{H}^7\text{K-S-O}^3$  et du bromure de potassium.

V. *Action du chlore.* — Le chlore agit comme le brome sur l'acide toluolsulfureux; il se forme du chlorure de sulfotoluol cristallisable dans l'éther en grandes tables rhomboïdales fusibles de 68 à 69°.

VI. *Action de l'hydrogène naissant.* — L'hydrogène naissant, produit par le zinc et l'acide sulfurique, transforme l'acide toluolsulfureux en sulfhydrate de méthylbenzile déjà obtenu par M. Mærker par l'action de l'hydrogène sur le chlorure de sulfotoluol. Sa formation a lieu suivant l'équation

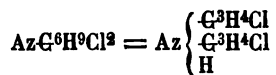


**Action de l'ammoniaque sur la trichlorhydrine,**  
par M. C. ENGLER (1).

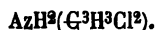
La meilleure manière de préparer la trichlorhydrine consiste à traiter d'abord, comme l'a indiqué M. Carius, la glycérine par le sous-chlorure de soufre et à faire agir le perchlorure de phosphore sur la dichlorhydrine ainsi obtenue. Le mélange de glycérine et de chlorure de soufre doit être fréquemment agité, car ces deux liquides ne se mélangent pas.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 77. [Nouv. sér., t. LXVI.]  
Avril 1907.

*Dimonochlorallylamine.* — Ce composé se forme, en même temps que du sel ammoniac, lorsqu'on chauffe pendant quelques jours, sous pression, à 130-140°, la trichlorhydrine mélangée de 7 à 8 volumes d'alcool et saturée de gaz ammoniac. On sature par de l'acide chlorhydrique et on sépare le chlorhydrate de dimonochlorallylamine du sel ammoniac, en traitant le produit de l'évaporation par l'alcool absolu, qui ne dissout pas le sel ammoniac. On décompose ensuite le chlorhydrate de dimonochlorallylamine par la potasse, pour isoler la nouvelle base, qui se sépare sous forme d'un liquide oléagineux qu'on soumet à la distillation. Comme cette base éprouve une légère décomposition quand on la distille, l'auteur n'a pas pu déterminer exactement son point d'ébullition. Les analyses les plus exactes ont été données pour les portions distillant entre 185 et 195°, surtout à 194°. Ces analyses ont conduit à la formule



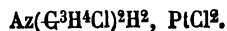
correspondant au produit obtenu par M. Simpson par l'action de l'ammoniaque sur le trichlorure d'allyle  $\text{AzH}(\text{C}^3\text{H}^4\text{Br})^3$ . L'auteur donne à cette nouvelle base le nom de dimonochlorallylamine, pour la distinguer de la dichlorallylamine,



La dimonochlorallylamine est une huile peu soluble dans l'eau, plus dense que ce liquide, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Elle émet des vapeurs même à la température ordinaire. Sa solution aqueuse est assez chargée pour précipiter les sels de cuivre et d'argent.

*Chlorhydrate de dimonochlorallylamine*,  $\text{Az}(\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl})^2\text{H}^2\text{Cl}$ . — Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool; ce dernier l'abandonne par évaporation sous forme d'une masse cristalline formée de petites aiguilles, fusibles au-dessous de 100° et déliquescentes. Le sulfate et l'oxalate sont pareillement déliquescents.

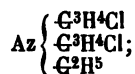
*Chloroplatinate.* — La solution alcoolique du sel précédent donne avec le chlorure de platine un précipité cristallin jaune, qui renferme



Ce sel est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, à peu près insoluble dans l'éther.

*Dimonochlorallyléthylamine.* — Cette base se prépare en traitant, à 100° degrés en tubes clos, la base précédente avec un grand excès

d'iodure d'éthyle ; on la sépare ensuite par la potasse de l'iodhydrate formé. Elle a pour composition

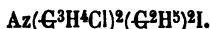


elle possède les caractères de la dimonochlorallylamine elle-même. Son point d'ébullition paraît situé peu au-dessus de 200°.

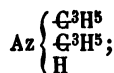
*Chlorhydrate.* — Ce sel ne se distingue pas par l'aspect du chlorhydrate précédent ; il est notablement moins soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son chloroplatinate, qui est cristallin, renferme



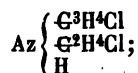
Lorsqu'on traite la dimonochlorallyléthylamine par l'iodure d'éthyle, on obtient une masse cristalline renfermant probablement



Dans le but d'arriver à la diallylamine ou à la dipropylamine,



l'auteur a tenté l'action de l'hydrogène naissant sur la dimonochlorallylamine,



mais jusqu'à présent cette tentative est restée sans résultat.

**Sur la formation des alcools de la série grasse en partant des alcools inférieurs, par M. Alf. SIEBERSCH (1).**

La plupart des alcools dits de fermentation, qu'on peut considérer comme les *alcools normaux*, sont assez bien connus pour être comparés à leurs isomères ; l'alcool propylique seul est peu connu, et cette lacune est d'autant plus considérable que son isomère, l'alcool isopropylique, est de tous les pseudo-alcools celui qui a été le mieux étudié. Il est difficile de se procurer l'alcool propylique de fermentation, il serait donc à désirer qu'on pût en faire la synthèse en partant des alcools méthylique et éthylique.

Il existe trois méthodes pour produire synthétiquement des alcools en partant de l'alcool méthylique. L'une d'elles repose sur l'identité

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 111. [Nouv. sér., t. LXVI] Avril 1867.



établie par M. Schorlemmer entre les hydrures alcooliques et les hydrocarbures considérés pendant longtemps comme les radicaux d'alcools. Le méthyle, ou hydrure d'éthyle, préparé à l'aide de l'esprit de bois, peut être transformé en chlorure d'éthyle et celui-ci en alcool ordinaire. Mais cette méthode ne pourrait permettre d'obtenir toute la série des alcools que si l'on opérait, non-seulement sur le méthylure de méthyle, l'éthylure d'éthyle, mais aussi sur les radicaux mixtes, tels que le méthylure d'éthyle.

Une autre méthode repose sur la transformation, découverte par M. Mendius, des cyanures alcooliques en bases amidées renfermant un atome de carbone de plus que l'alcool qui leur a donné naissance. L'identité entre l'éthylamine obtenue par le cyanure de méthyle et celle produite par l'alcool tend à montrer que l'on arriverait ainsi aux alcools normaux.

La troisième méthode, enfin, repose sur la possibilité de transformer les alcools dans les acides immédiatement supérieurs, sur la production de l'aldéhyde correspondante à cet acide, lorsqu'on calcine le sel de chaux avec du formiate de chaux (Piria, Limpricht); enfin sur l'hydrogénation des aldéhydes par l'amalgame de sodium.

L'auteur a tenté de produire l'alcool propylique normal par l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde propionique, mais il n'a pu préparer cette aldéhyde par la distillation d'un mélange de propionate et de formiate de chaux. L'acide propionique a été préparé par le cyanure d'éthyle. Environ 300 grammes de propionate de chaux pur ont été mélangés avec une quantité proportionnelle de formiate de chaux, et le mélange desséché a été soumis à la distillation par petites portions; le produit distillé pesait 170 grammes, et renfermait les deux tiers de son volume d'un liquide aqueux et un tiers d'un produit oléagineux jaune, plus léger, doué de l'odeur de l'œnanthol. Ce liquide se combinait en partie au bisulfite de soude. La portion non combinée (30 grammes) bouillait entre 40 et 102°, principalement vers 96-99°. Aucune fraction de ce produit n'avait la composition de l'aldéhyde propionique. Les portions bouillant vers 102° paraissaient formées principalement de propionc. En traitant les portions entre 96 et 100° par l'amalgame de sodium, l'auteur a obtenu une substance alcoolique bouillant entre 90 et 120° et fournissant un iodure qui a distillé, en se décomposant, entre 105 et 140°.

La portion combinée avec le bisulfite a été remise en liberté par du carbonate de potasse, déshydratée et distillée de nouveau. Le produit distillé (30 grammes environ) bouillait entre 55 et 200°, et la majeure

partie (10 grammes) entre 136 et 140°. Les parties les plus volatiles possédaient les caractères d'une aldéhyde, mais ne présentaient pas la composition de l'aldéhyde propionique. La portion distillant vers 140° avait une composition qui se rapprochait beaucoup de celle de la diéthylacétone de M. Frankland, bouillant à 137°.

Il résulte de ces faits qu'il ne se forme pas d'aldéhyde propionique par la distillation du propionate et du formiate de chaux, et que cette méthode de formation des aldéhydes n'est pas générale.

**Sur la constitution et la composition des acides organiques  
à 3 atomes de carbone, par M. WICHELHAUS (1).**

I. *Isomérisie des acides chloropropioniques.* — L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide glycérique donne naissance à l'acide chloropropionique. Pour préparer ce dernier, on fait digérer le chloropropionate de plomb avec du perchlorure de phosphore (3 équivalents), on sépare par distillation la plus grande partie de l'oxychlorure de phosphore, et on laisse couler peu à peu de l'alcool absolu dans le résidu. On sépare par le filtre le phosphate de plomb, et on abandonne à elle-même la solution alcoolique qui renferme l'éther chloropropionique. Au bout de 24 heures on le précipite par une solution de sel marin, on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau pour enlever du phosphate d'éthyle et on rectifie. On le dédouble ensuite par l'hydrate de baryte et on décompose exactement le sel de baryum par l'acide sulfurique.

On sait, d'un autre côté, que l'acide chloropropionique peut aussi être obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le lactate de calcium (Wurtz, Ulrich). On prépare d'abord l'éther chloropropionique (chlorolactique de M. Wurtz) et on en isole l'acide chloropropionique comme il vient d'être dit.

Les deux acides dérivant, l'un de l'acide lactique, le second de l'acide glycérique, sont isomériques l'un avec l'autre. Le premier, l'acide  $\alpha$ , est liquide; c'est un sirop épais, doué d'une odeur acide rappelant celle de l'acide lactique. Son éther bout à 144°. Son sel de baryum se décompose partiellement pendant l'évaporation et fournit de l'acide lactique. Le sel d'argent éprouve la même transformation avec une grande facilité.

Le second, l'acide  $\beta$ , est solide et cristallise en aiguilles fibreuses, groupées en aigrettes, fusibles à 65°, douées d'une odeur de créosote.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 1. [Nouv. sér., t. LXVII.]  
Juillet 1867.

Son éther bout entre 150 et 160°. Son sel de baryum est plus stable. L'oxyde d'argent employé en excès ne le convertit que difficilement en acide lactique. Une portion de cet oxyde est réduite; en même temps le vase se recouvre d'un miroir métallique. Le résultat de cette oxydation est un acide  $C^3H^4O^4$  (1).

L'acide  $\alpha$ -chloropropionique, bouilli avec un excès d'oxyde d'argent, donne, comme produit d'oxydation, de l'acétate d'argent.

Pour se rendre compte de l'isomérisie de ces deux acides, il suffit de développer la formule de l'acide propionique,



On ne conçoit pas l'existence d'un isomère de l'acide propionique, mais bien d'acides chloropropioniques, savoir :



La première formule est sans doute celle de l'acide  $\alpha$ -chloropropionique, préparé avec l'acide lactique et capable de régénérer cet acide; l'acide bromopropionique correspondant s'obtient directement par l'action du brome sur l'acide propionique (Buff) (2).

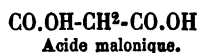
La seconde formule appartient à l'acide  $\beta$ -chloropropionique dérivé de l'acide glycérique. Le chlore y est plus fortement combiné, comme il arrive toujours lorsqu'il est contenu dans un groupe dans lequel le carbone est uni par une seule affinité.

II. *Nouvel acide*,  $C^3H^4O^4$ . — Il se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide  $\beta$ -chloropropionique avec un grand excès d'oxyde d'argent. Le sel d'argent ainsi obtenu cristallise en aiguilles brillantes, groupées en aigrettes. Il renferme  $C^3H^3AgO^4$ .

La formule de ce sel s'explique à l'aide de l'équation suivante :



La formule  $C^3H^4O^4$  est aussi celle de l'acide malonique, mais ce dernier est bibasique. Le nouvel acide, qu'on peut nommer carbacétoxylique, est monobasique. Leur isomérisie s'explique à l'aide des formules suivantes :



(1) C = 12; H = 1; O = 16.

(2) Et plus anciennement : Friedel et Machucca. *Comptes rendus*, t. LIII, p. 408 (1861). Dans ce travail, il s'était introduit une erreur relative à l'eau de cristallisation du lactate de cuivre. Un nouveau dosage a prouvé que la quantité d'eau est bien celle qui correspond au lactate des fermentations. C. F.

L'acide carbacétoxylique, séparé par l'hydrogène sulfuré du sel d'argent et enlevé par l'éther à la solution aqueuse, reste après l'évaporation de l'éther sous la forme d'un sirop épais, très-soluble dans l'eau, possédant l'odeur des acides gras inférieurs et faiblement coloré en jaune. Ses sels cristallisent généralement bien; il en est ainsi du sel d'argent. Le sel de baryum forme des croûtes mamelonnées, le sel de zinc des lamelles brillantes, le sel de plomb des croûtes.

III. *Action du brome sur l'acide lactique et sur l'acide glycérique.* — Le brome réagit sur l'acide lactique dissous dans l'éther. Si l'on emploie 2 équivalents de brome pour 1 équivalent d'acide lactique, la réaction qui a besoin d'être modérée d'abord, se termine lorsqu'on chauffe finalement au bain-marie. Il se dégage des torrents d'acide bromhydrique. Par le refroidissement il se dépose quelques cristaux. L'eau précipite de la liqueur une huile épaisse, qui se prend elle-même en cristaux au bout de quelque temps.

Ce corps est neutre et renferme beaucoup de brome. Il est très-soluble dans l'éther, qui le laisse déposer en magnifiques prismes rhomboïdaux blancs. Il fond de 83 à 85°, et se solidifie de nouveau vers 70 degrés. Son odeur est agréable et aromatique. Il renferme du carbone, de l'hydrogène, du brome et de l'oxygène, les trois premiers dans les rapports  $C^{16}H^{13}Br^{0.85}$ . Sa formule n'a pas été établie.

Ce corps bromé n'a pas pu être converti en acide glycérique sous l'influence de l'oxyde ou de l'acétate d'argent. Il se forme dans cette réaction du bromure d'argent, une substance neutre, et l'acide lactique est régénéré. Lorsqu'on chauffe l'acide glycérique avec 2 équivalents de brome et un peu d'éther à 100°, le brome disparaît; mais ce n'est point de l'acide bromhydrique qui se dégage, c'est du gaz carbonique. Ainsi l'acide glycérique est détruit dans cette réaction.

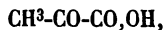
IV. *Constitution de l'acide pyroracémique.* — L'acide pyroracémique ou pyruvique  $C^3H^4O^3$  a été envisagé par M. Kolbe comme l'acide oxyacrylique. M. Debus, qui l'a converti en acide lactique, le considère comme un homologue de l'acide glyoxilique. M. Kekulé admet que c'est de l'acide propionique  $C^3H^6O^2$  dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 atome d'oxygène.

Voulant attaquer cette question de la constitution de l'acide pyruvique, l'auteur l'a traité par le perchlorure de phosphore, dans l'espoir que l'action de l'eau sur le chlorure obtenu déciderait la question de savoir si cet acide renferme des HO alcooliques. On sait que le chlore substitué à de tels hydroxyles résiste à l'action de l'eau.

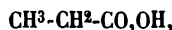
De l'acide pyruvique bouillant de 165 à 170° a été mêlé peu à peu

avec un excès de perchlorure de phosphore; la liqueur renfermant l'oxychlorure formé a été chauffée pendant quelque temps; puis le produit liquide a été introduit dans une grande quantité d'eau. La solution aqueuse ayant été agitée avec de l'éther, celui-ci lui a enlevé l'acide organique, qui est resté sous forme d'un sirop jaunâtre après l'évaporation de l'éther. Ce corps sirupeux n'était autre chose que de l'acide pyruvique; car il a donné un sel d'argent identique avec le pyruvate ordinaire.

L'acide pyruvique fournit donc sous l'influence du perchlorure de phosphore un chlorure normal, avec lequel l'eau régénère l'acide primitif. Il ne renferme donc pas d'oxhydyle alcoolique, et si l'on considère qu'en fixant  $H^2$  il se convertit en acide lactique, on peut lui attribuer la constitution exprimée par la formule suivante :

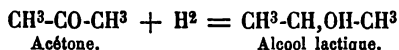
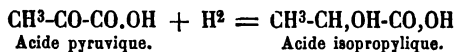


qui est bien celle d'un acide propionique,



dans lequel l'atome de carbone intermédiaire serait uni à O remplaçant  $H^2$ .

Sa transformation en acide lactique serait analogue à la transformation de l'acétone en alcool isopropylique.



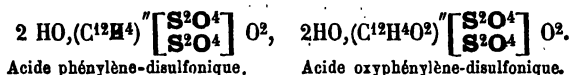
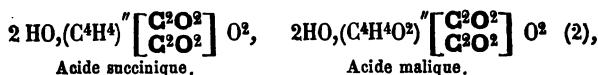
En terminant, l'auteur discute la constitution d'un certain nombre d'acides à 3 atomes de carbone. Il donne pour ces acides les formules suivantes :

|                                                    |                                                             |                                                                     |                                                            |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $CH^2$<br>  <br>CH<br>CO,OH<br>Acide<br>acrylique. | $CH^3$<br>CH <sup>2</sup><br>CO,OH<br>Acide<br>propionique. | $CH^2,OH$<br>CH <sup>2</sup><br>CO,OH<br>Acide<br>sarcocollactique. | $CO,OH$<br>CH <sup>2</sup><br>CO,OH<br>Acide<br>malonique. |
|                                                    | $CH^3$<br>CH,OH<br>CO,OH<br>Acide<br>lactique.              | $CH^2,OH$<br>CH,OH<br>CO,OH<br>Acide<br>glycérique.                 | $CO,OH$<br>CH,OH<br>CO,OH<br>Acide<br>tartrique.           |
|                                                    | $CH^3$<br>CO<br>CO,OH<br>Acide<br>pyruvique.                | $CH^2,OH$<br>CO<br>CO,OH<br>Acide<br>carbocétolactique.             | $CO,OH$<br>CO<br>CO,OH<br>Acide<br>mésosalique.            |

Sur l'acide oxyphénylène-disulfonique, par M. C. WEINHOLD (1).

Cet acide se forme en même temps que l'acide phénylsulfurique lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur l'acide phénique. Les deux acides se séparent lorsqu'on neutralise le mélange par le carbonate de plomb. Le nouvel acide forme avec l'oxyde de plomb un sel basique peu soluble.

Conformément aux idées de M. Kolbe, l'auteur exprime par les formules suivantes les relations qui existent entre ces acides « sulfoniques » et les acides « carboniques » correspondants.



Pour préparer l'acide oxyphénylène-disulfonique, on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre sur de l'acide phénique cristallisé et refroidi à la glace. On chauffe la masse obtenue au bain-marie pendant deux heures, on l'étend ensuite avec de l'eau, et on commence par enlever l'excès d'acide sulfurique, après avoir séparé le sulfate de plomb; on filtre, on sature la liqueur à chaud par le carbonate de plomb et on filtre rapidement. Pendant le refroidissement de la liqueur filtrée, l'oxyphénylène-disulfonate de plomb se sépare en sel acide soluble et en sel basique insoluble. Ce dernier se dépose en écailles; la liqueur acide qu'on en sépare fournit, après une nouvelle neutralisation par le carbonate de plomb, une nouvelle cristallisation de sel basique.

L'acide oxyphénylène-disulfonique, séparé du sel de plomb par l'acide sulfurique, reste après l'évaporation sous forme d'un sirop qui laisse déposer au bout de quelques semaines des cristaux soyeux groupés en étoiles, déliquescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffés, ils fondent et se décomposent au-dessus de 100° en acide sulfurique, en émettant l'odeur du phénol. Le nouvel acide est bibasique; ses sels sont solubles, à l'exception du sel de plomb basique.

L'auteur a analysé les sels suivants :

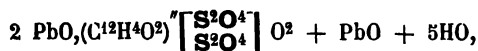
(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxliii, p. 58. (Nouv. sér., t. lxxvii. Juillet 1867.

(2) C=6; H=1; O=8.

*Sel de potasse*, prismes rhomboïdaux obliques, incolores, renfermant HO, qu'ils perdent au-dessus de 100°.

*Sel de baryte*, prismes rhomboïdaux obliques brillants, renfermant 8 HO, qu'ils ne perdent complètement qu'à 225°; insoluble dans l'alcool.

*Sel de plomb basique*,



écailles nacrées qui perdent leur eau à 125°.

On sait que M. Kekulé a décrit récemment un acide phénoldisulfurique qui présente la même composition que l'acide qui vient d'être décrit et dont le sel de baryte renferme pareillement 8 HO, qu'il perd, d'après M. Kekulé, à 160°. M. Kolbe mentionne ces faits en laissant indécise la question de savoir si les deux acides sont identiques, et en faisant remarquer que le travail de M. Weinhold a été présenté en juillet 1866 à la Faculté de philosophie de Leipzig.

**Sur l'acide éthersulfureux isomérique avec l'acide éthylsulfurique.**  
par M. R. WARLITZ (1).

Pour préparer le sulfite d'éthyle, l'auteur introduit 500 grammes de sous-chlorure de soufre dans une cornue tubulée, munie d'un réfrigérant de Liebig ascendant, et après avoir chauffé à 60°, il y fait arriver, en mince filet, 180 grammes d'alcool absolu. Il se dépose du soufre, et lorsque les dernières portions de l'alcool ont été ajoutées, ce dépôt cesse et la liqueur ne possède plus qu'une légère odeur de chlorure de soufre. On la maintient pendant une heure à 60°, puis on distille. A 150°, la liqueur commence à brunir et il passe du sulfite d'éthyle renfermant une petite quantité de chlorure de soufre. Pour enlever ce dernier, on ajoute de l'alcool absolu, on abandonne la liqueur pendant quelque temps à elle-même, puis on distille. Ce qui passe à 150° est du sulfite d'éthyle pur. Pour convertir ce corps en acide éthersulfureux, on y ajoute à froid une quantité calculée de potasse caustique pure, dissoute dans cinq fois son poids d'eau. On commence par refroidir le mélange à zéro, puis on l'agite pendant quelques jours à la température ordinaire, jusqu'à ce que la couche étherée de sulfite d'éthyle ait disparu. On la sature alors par l'acide carbonique et on l'évapore, dans le vide, à siccité. Après avoir épuisé

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 72. [Nouv. sér., t. LXVII.]  
Juillet 1867.

le résidu avec de l'alcool à 90°, on évapore à siccité la solution alcoolique, et on fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. Le rendement est peu considérable, car la décomposition du sulfite d'éthyle par la potasse donne lieu, même à froid, à la formation d'une quantité notable de sulfite de potasse.

L'éthersulfite de potasse,

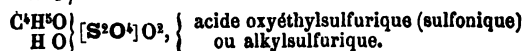
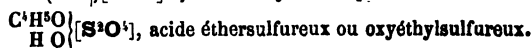
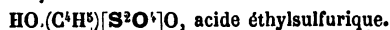
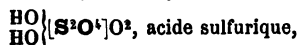


isomère avec l'éthyl-sulfate (1)  $\text{C}^4\text{H}^5[\text{S}^2\text{O}^4]\text{O.KO}$ , est soluble dans l'eau et dans l'alcool à 90°. Il est peu soluble dans l'alcool absolu, même à chaud. Il se sépare, par le refroidissement, de la solution alcoolique saturée à chaud en écailles fines soyeuses. Récemment préparé, il est parfaitement inodore, mais au bout de quelque temps il commence à répandre l'odeur du sulfure d'éthyle, et la liqueur renferme ensuite un sulfate.

Chauffé dans un tube, l'éthersulfite se charbonne beaucoup plus aisément que son isomère. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, à une température où l'éthylsulfate se maintient inaltéré, il se trouble en laissant déposer des gouttes oléagineuses et en répandant une odeur de mercaptan.

Les réactions de ce corps montrent ce qu'est l'éthersulfite de potasse, analogue à l'éthersulfate ou à l'étheroxalate (2).

(1) Par éthylsulfate, l'auteur n'entend pas le sulfovinat, mais le sel communément nommé *éthylsulfite*, et qui résulte de l'oxydation du *sulfhydrate d'éthyle*. M. Kolbe envisage cet éthylsulfite comme dérivant de l'acide sulfurique:

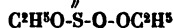


Cette nomenclature, particulière à l'auteur, peut donner lieu à des méprises. En effet, le nom d'acide éthylsulfurique est appliqué par tous les chimistes, à l'exception de M. Kolbe, à l'acide sulfovinique. A. W.

(2) Il eût été intéressant d'étudier l'action de la potasse bouillante sur ce sel. Si l'hypothèse énoncée sur sa constitution est vraie, il doit donner du sulfite et de l'alcool, dans des conditions où son isomère résiste. L'isomérisie entre les deux sels me paraît pouvoir être expliquée facilement à l'aide des formules suivantes qui indiquent les rapports entre les atomes :



Acide sulfureux.



Sulfite d'éthyle.



Acide éthylsulfureux



Acide éthersulfureux.

(produit d'oxydation du mercaptan).



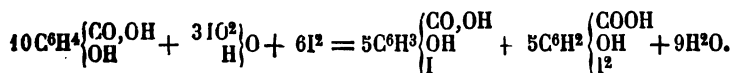
**Sur quelques dérivés des acides paroxybenzoïque et anisique,**  
par M. Robert PELTZER (1).

L'auteur a suivi le procédé indiqué par MM. Ladenburg et Fitz (*Bulletin de la Société chimique*, juin 1866, p. 414), pour la préparation de l'acide anisique, et celui de MM. Barth, pour la transformation de l'acide anisique en acide paroxybenzoïque.

**Acide chloroparoxybenzoïque.** —  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl} \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right. (2)$ . Le chlore sec à l'abri de la lumière du jour agit sur le paroxybenzoate d'argent; il se forme de l'acide chloroparoxybenzoïque qu'on extrait par l'éther; par l'évaporation on obtient des croûtes cristallines brunes. On fait dissoudre dans l'eau bouillante; on traite par le charbon animal et, par le refroidissement, il se dépose des aiguilles soyeuses groupées concentriquement.

Cet acide est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; il exige 272,5 parties d'eau froide pour se dissoudre, l'eau bouillante en dissout beaucoup plus. Il est fusible et se sublime sans altération en petites aiguilles transparentes. Son point de fusion est situé entre 187,5° et 188°. Cet acide, tant en solution neutre que légèrement acide, forme avec le perchlorure de fer un précipité rouge-brun.

**Acide monoiodoparaoxybenzoïque.** — En faisant agir l'iode avec l'acide iodique sur l'acide paroxybenzoïque dans la proportion indiquée par l'équation suivante, il se forme de l'acide paroxybenzoïque mono et biiodé :



L'acide biiodé se dépose sous forme granuleuse insoluble, on filtre à chaud, et pendant le refroidissement l'acide monoiodé cristallise. Pour purifier celui-ci, on le fait cristalliser plusieurs fois et on le traite par le charbon animal. Il constitue de petites aiguilles cristallines possédant l'éclat vitreux et renfermant une demi-molécule d'eau de cristallisation. Cet acide se dissout dans 576 parties d'eau à la température ordinaire; il est plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Chauffé avec précaution, il peut être sublimé sous forme d'aiguilles soyeuses longues de deux lignes; lorsqu'on chauffe brusquement il se colore en brun avec dégagement de vapeurs d'iode et se carbonne

(1) Extrait d'une brochure. Zurich, chez Zürcher et Furrer, 1867.

(2) C = 12; O = 16.

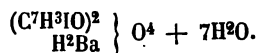
ensuite. Il fond à 166°, tandis que son isomère, l'acide iodosalicylique, fond à 196°. La solution aqueuse de cet acide fournit avec le perchlorure de fer un précipité brun sale.

*Monoiiodoparoxybenzoate monosodique.* — Lorsqu'on ajoute à une dissolution chaude de carbonate sodique de l'acide monoiiodoparoxybenzoïque jusqu'à réaction acide, qu'on éloigne l'excès d'acide au moyen d'éther, et qu'on évapore, il se dépose des cristaux clinorhombiques longs d'un pouce et demi, très-efflorescents et dont la composition est exprimée par la formule suivante :  $C^6H^3I \left\{ \begin{array}{l} CO,ONa \\ OH \end{array} \right. + 6H^2O$ . Ce sel est très-soluble dans l'eau et moins dans l'alcool. Les solutions ont une réaction acide faible.

*Monoiiodoparoxybenzoate bisodique.* — On fait dissoudre à chaud l'acide dans un excès de carbonate sodique, on ajoute beaucoup d'alcool, et après séparation du carbonate sodique on évapore à siccité. En extrayant le sel par l'alcool absolu on obtient le sel neutre dont la composition est  $C^6H^3I \left\{ \begin{array}{l} CO,ONa \\ ONa \end{array} \right. + 5H^2O$ . Il est très-soluble dans l'eau et se présente sous forme d'une masse cristalline très-hygroscopique.

*Le sel d'argent*  $C^6H^3I \left\{ \begin{array}{l} CO,OAg \\ OH \end{array} \right.$  constitue une poudre blanche, peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'ammoniaque.

*Le sel de baryum* obtenu par l'action de la dissolution aqueuse de l'acide sur le carbonate barytique se présente sous forme de cristaux transparents, soyeux, devenant mats par la dessiccation. Ils sont assez solubles dans l'eau et ont pour composition :



Les cristaux du sel de baryum de l'acide iodosalicylique ont le même aspect, mais ne renferment pas d'eau de cristallisation, à ce qu'il semble.

Il existe un composé plombique très-instable qui, par l'ébullition de la solution aqueuse, abandonne de l'acide et laisse déposer des sels plombiques insolubles de composition variable.

*Acide biiodoparoxybenzoïque*  $C^6H^2I^2 \left\{ \begin{array}{l} CO.OH \\ OH \end{array} \right.$  — Cet acide, préparé de la manière indiquée plus haut, est traité plusieurs fois par l'eau bouillante, dissous dans du carbonate sodique, précipité par l'acide chlorhydrique, dissous dans l'alcool aqueux, et purifié par le charbon animal. Il peut alors être obtenu sous forme de petites aiguilles cri-

taillines incolores, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé, même avec précaution, il se décompose en même temps qu'il dégage de l'iode.

Pour la préparation des sels de soude on a opéré comme avec l'acide monoiodé.

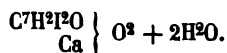
Le *biiodoparoxybenzoate monosodique* constitue des aiguilles cristallines, longues d'un demi-pouce, légèrement irisées, solubles dans l'eau, efflorescentes et dont la composition est :



Le *biiodoparoxybenzoate bisodique* est très-soluble dans l'eau et cristallise en grandes tables rhombiques transparentes, inaltérables à l'air. Composition :



Le *sel de calcium* obtenu par une ébullition prolongée de l'acide avec un excès de carbonate de chaux tenu en suspension dans l'eau se présente sous forme de petites feuilles cristallines nacrées. Composition :



Le *sel de baryum*  $\text{C}^7\text{H}^2\text{I}^2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{Ba} \end{array} \right\} \text{O}^2$  constitue une poudre blanche très-soluble dans l'eau.

Les *sels d'argent*, analogues aux sels sodiques, sont obtenus par la décomposition des sels sodiques correspondants par l'azotate d'argent; ils sont presque insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque.

Le sel  $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{COOAg} \\ \text{OH} \end{array} \right\}$  est blanc, et le sel  $\text{C}^6\text{H}^2\text{I}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO.OAg} \\ \text{OAg} \end{array} \right\}$  est jaune.

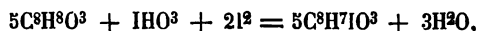
Le *sel plombique*  $\text{C}^7\text{H}^2\text{I}^2\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{Pb} \end{array} \right\} \text{O}^2$  constitue un précipité blanc volumineux. Lorsqu'on chauffe ce composé, il se boursouffle, se développe en longues spirales comme le sulfocyanate de mercure et brûle ensuite.

Dans l'acide paroxybenzoïque un atome d'hydrogène seulement est facilement remplacé par du métal, le second atome n'est pas remplacé lorsqu'on fait agir un carbonate. Pour donner naissance aux paroxybenzoates de la formule  $\text{C}^7\text{H}^4\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{M}^2 \end{array} \right\} \text{O}^2$  il faut agir au moyen de bases libres sur le sel qui renferme déjà un atome de métal; ainsi pour préparer  $\text{C}^7\text{H}^4\text{O} \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{Ba} \end{array} \right\} \text{O}^2$  il faut faire agir l'hydrate de baryte sur la solution

aqueuse du sel  $\left( \begin{smallmatrix} C^7H^4O \end{smallmatrix} \right)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} H^2Ba \end{smallmatrix} \right\} O^4$ . L'acide monoïodoparoxybenzoïque se comporte avec les carbonates alcalins comme un acide bibasique; ainsi mis en réaction avec le carbonate sodique, il en chasse l'acide carbonique; les deux atomes d'hydrogène typique, c'est-à-dire ceux qui sont liés par l'intermédiaire de l'oxygène au groupe moléculaire, sont remplacés par le sodium. Mais vis-à-vis des carbonates des terres alcalines, l'acide monoïodoparoxybenzoïque conserve le caractère d'un acide monobasique. L'acide biiodoparoxybenzoïque se comporte à un plus haut degré comme acide bibasique, car il peut décomposer même les carbonates des terres alcalines tels que ceux de baryum et de calcium. Une molécule d'acide s'empare de deux atomes de calcium ou de baryum biatomiques. On constate donc chez ces trois acides un accroissement de propriétés basiques, et c'est l'iode qui produit cet effet.

L'auteur a fait agir à 200° du carbonate sodique sur de l'acide biiodoparoxybenzoïque, dans le but d'obtenir un isomère de l'acide gallique; mais il n'a pas observé de décomposition.

*Action de l'iode sur l'acide anisique.* — Lorsqu'on fait chauffer entre 145° et 150°, pendant six heures environ, de l'acide anisique avec de l'iode et de l'acide iodique dans les proportions qu'indique l'équation suivante :



on obtient de l'acide iodanisique. Cet acide, à peine soluble dans l'eau froide ou chaude, exige pour se dissoudre 165 parties d'éther à la température ordinaire et est un peu plus soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillants. Ces dissolutions laissent déposer des aiguilles cristallines possédant l'éclat vitreux et atteignant jusqu'à trois lignes de longueur. Il fond à 234,5° et se sublime déjà à une température inférieure en petites feuilles nacrées.

M. Griess (1) a déjà obtenu l'acide iodanisique en même temps que l'iodhydrate d'acide amidoanisique par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide diazo-amidoanisique; l'auteur pense que le sien diffère de celui de M. Griess.

*L'iodanisate de baryum*  $\left( \begin{smallmatrix} C^8H^6O^2 \end{smallmatrix} \right)_2 \left\{ \begin{smallmatrix} Ba \end{smallmatrix} \right\} O^2$  forme des prismes vitreux longs parfois de plusieurs lignes et renfermant trois molécules d'eau de cristallisation.

Le sel de calcium est plus soluble que le sel de baryum et cristallise en

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxvii, p. 1.

petites feuilles nacrées renfermant trois molécules d'eau de cristallisation.

Le sel d'ammonium forme de petites agglomérations d'aiguilles cristallines blanches dures, perdant déjà de l'ammoniaque à 100°.

Le sel de plomb constitue un précipité blanc caséeux.

Le sel d'argent est un précipité blanc qu'on peut faire cristalliser de la dissolution aqueuse bouillante. Il se présente alors sous la forme de petites feuilles microscopiques anhydres; la chaleur les fait fondre.

Les sels de cuivre et de fer constituent des précipités bruns insolubles dans l'eau.

L'hydrogène naissant transforme les acides paroxybenzoïques iodés en acide paroxybenzoïque, et l'acide iodanisique en acide anisique.

Dans les combustions que l'auteur a effectuées pour établir la composition des corps iodés, il a arrêté les vapeurs d'iode au moyen de quelques feuilles d'argent battu interposées entre la colonne d'oxyde de cuivre ou de chromate de plomb et le tube à chlorure de calcium; c'est en opérant ainsi qu'il a pu éviter complètement le passage de l'iode dans les appareils qui servent à condenser l'eau et l'acide carbonique.

---

## CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

**Action toxique de l'acide cyanhydrique,**  
par **M. F. HOPPE-SEYLER** (1).

Guidé par l'action remarquable exercée sur l'hémoglobine (mat. color. du sang) par l'oxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré, et par l'observation, faite par M. Claude Bernard, que le sang des animaux tués par l'acide prussique est rouge clair, M. Hoppe-Seyler a étudié l'action de ce poison sur la matière colorante du sang.

L'examen spectral n'a pas donné de résultat. L'acide prussique se distingue de tous les autres acides en ce qu'il ne détruit pas, comme eux, la matière colorante et n'empêche pas la précipitation des cristaux des globules dissous du sang de chien. Les cristaux du sang obtenu d'une solution de globules de sang de chien, après addition d'acide

(1) *Archiv. für pathol. Anat. und Physiol., von Virchow*, t. xxxviii, p. 435.

prussique, possèdent la forme cristalline et les caractères optiques de ceux formés sans l'intervention de cet agent, mais ils contiennent néanmoins de l'acide prussique *chimiquement combiné* ; on peut les faire cristalliser plusieurs fois dans l'eau chaude, les sécher dans le vide sans les altérer, et sans en dégager l'acide prussique. Ces cristaux bouillis avec l'acide sulfurique étendu dégagent de l'acide cyanhydrique. L'auteur se réserve l'examen ultérieur de cette curieuse réaction.

**Sur la composition des feuilles de mûrier dans ses rapports avec la maladie des vers à soie, par M. E. REICHENBACH (1).**

M. Liebig a émis l'opinion que la maladie des vers à soie était due principalement à cette circonstance, que les feuilles du mûrier ne renferment pas, en proportions convenables, les éléments nécessaires à la nutrition de l'animal. L'auteur a entrepris un certain nombre d'analyses destinées à soumettre cette opinion à un contrôle expérimental.

Les feuilles de mûrier qui ont été analysées par lui provenaient de la récolte de 1866 et de quatre pays différents, savoir : d'Italie, de France, du Japon et de la Chine.

Les feuilles de provenance italienne avaient été tirées de Verolanova, dans la province de Brescia, et de Tortona, en Piémont. Les premières étaient jeunes, vigoureuses, vertes et pleines de suc, d'une longueur moyenne de 12 centimètres, sur une largeur de 9<sup>cm</sup>,5 ; les secondes, fortes, mûres, d'un vert foncé, pas très-grandes ; longueur moyenne 10 centimètres, largeur 8.

Les feuilles françaises avaient été cueillies à Alais. Elles étaient grandes, mûres, d'une longueur de 15 centimètres sur une largeur de 12 centimètres.

Les feuilles du Japon étaient longues, étroites, d'aspect vigoureux, très-développées. Longueur moyenne 13 centimètres, largeur 7 centimètres.

Les feuilles de provenance chinoise étaient très-grandes, d'un jaune verdâtre, fortes et fermes. Une feuille, et non la plus grande, mesurait 17 centimètres sur une largeur de 13<sup>cm</sup>,5.

Ces feuilles ont présenté la composition suivante :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 83. [Nouv. sér., t. LXVII.] Juillet 1867.

(Tableau.)

Tableau I.

| Désignation de l'espèce.    | 100 PARTIES<br>de feuilles sèches<br>renferment |         | 100 PARTIES DE CENDRES RENFERMENT |      |       |      |                  |                  |                 |                 |                  |      |      |
|-----------------------------|-------------------------------------------------|---------|-----------------------------------|------|-------|------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------|------|
|                             | Ar                                              | Cendres | KO                                | NaO  | CaO   | MgO  | PhO <sup>5</sup> | SiO <sup>2</sup> | SO <sup>3</sup> | CO <sup>2</sup> | FeO <sup>3</sup> | Cl   | ClNa |
|                             |                                                 |         |                                   |      |       |      |                  |                  |                 |                 |                  |      |      |
| Japon n° I.....             | 3.23                                            | 12.59   | 22.38                             | 1.76 | 28.28 | 5.48 | 5.96             | 30.65            | 1.65            | 6.17            | 0.72             | 1.55 | 2.54 |
| Japon n° II.....            | 3.36                                            | 13.58   | 23.04                             | 1.23 | 28.23 | 5.56 | 5.15             | 31.06            | 1.94            | 4.46            | 0.81             | 1.73 | 2.85 |
| Chine.....                  | 3.13                                            | 13.53   | 22.74                             | 0.52 | 26.59 | 7.29 | 4.68             | 33.56            | 1.48            | 3.89            | 0.86             | 2.84 | 2.67 |
| Piémont (Tortona) n° I..... | 2.34                                            | 14.17   | 21.55                             | 0.77 | 31.91 | 3.31 | 3.54             | 29.75            | 1.59            | 14.42           | 0.98             | 0.86 | 1.40 |
| Id. n° II.....              | 2.34                                            | 14.43   | 14.76                             | 1.45 | 32.12 | 3.19 | 3.44             | 33.64            | 1.71            | 10.58           | 0.83             | 1.12 | 1.83 |
| Id. n° III.....             | 2.49                                            | 14.67   | 14.99                             | 0.71 | 32.99 | 2.79 | 3.94             | 32.31            | 1.63            | 8.43            | 1.75             | 0.91 | 1.49 |
| Alais.....                  | 2.38                                            | 11.96   | 23.65                             | 2.35 | 34.48 | 3.75 | 4.46             | 17.28            | 2.11            | 14.77           | 0.92             | 1.29 | 2.11 |
| Brescia.....                | 3.36                                            | 11.34   | 22.26                             | 1.24 | 28.91 | 5.70 | 7.26             | 24.26            | 2.74            | 6.21            | 0.80             | 1.29 | 2.11 |

Tableau II.

| DÉSIGNATION DE L'ESPÈCE.    | 100 PARTIES de feuilles sèches renferment : cendres exemptes de CO <sup>2</sup> |      | 100 PARTIES DE CENDRES EXEMPTES DE CO <sup>2</sup> RENFERMENT |      |                  |                  |                 |                  |      |      |  |  |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------------------------------------------|------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------|------|--|--|
|                             | KO                                                                              | NaO  | CaO                                                           | MgO  | PhO <sup>5</sup> | SiO <sup>2</sup> | SO <sup>3</sup> | FeO <sup>3</sup> | Cl   | ClNa |  |  |
| Japon n° I.....             | 41.81                                                                           | 1.87 | 30.43                                                         | 5.84 | 6.35             | 32.66            | 1.75            | 0.76             | 1.65 | 2.71 |  |  |
| Japon n° II.....            | 42.97                                                                           | 1.28 | 29.55                                                         | 5.61 | 5.39             | 33.24            | 2.03            | 0.84             | 1.81 | 2.99 |  |  |
| Chine.....                  | 43.01                                                                           | 0.54 | 27.66                                                         | 7.58 | 4.86             | 34.91            | 1.53            | 0.89             | 2.95 | 4.86 |  |  |
| Piémont (Tortona) n° I..... | 42.65                                                                           | 0.86 | 36.02                                                         | 3.96 | 3.99             | 33.58            | 1.79            | 1.10             | 0.97 | 1.59 |  |  |
| Id. n° II.....              | 42.95                                                                           | 1.62 | 35.92                                                         | 3.56 | 3.51             | 37.62            | 1.91            | 0.92             | 1.25 | 2.05 |  |  |
| Id. n° III.....             | 43.43                                                                           | 0.77 | 36.02                                                         | 3.04 | 4.30             | 35.27            | 1.56            | 1.91             | 0.99 | 1.63 |  |  |
| Alais.....                  | 40.19                                                                           | 2.75 | 40.45                                                         | 4.39 | 5.23             | 20.27            | 1.47            | 1.08             | 1.51 | 2.48 |  |  |
| Brescia.....                | 40.63                                                                           | 1.32 | 30.85                                                         | 6.07 | 7.74             | 25.86            | 2.92            | 0.85             | 1.37 | 2.25 |  |  |

Si l'on calcule, d'après ces résultats, les proportions d'azote, de matières protéiques, de cendres exemptes d'acide carbonique et de substances minérales contenues dans 1000 parties de feuilles, on arrive aux indications suivantes :

Tableau III.

| EN 1000 PARTIES<br>de feuilles sèches,<br>les vers à soie<br>ont mangé. | Az   | Protéine. | CENDRES<br>exemptes<br>de CO <sub>2</sub> . | KO    | CaO   | MgO   | PbO <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | ClNa |
|-------------------------------------------------------------------------|------|-----------|---------------------------------------------|-------|-------|-------|------------------|------------------|------|
| Au Japon.....                                                           | 32.3 | 201       | 125.9                                       | 30.02 | 37.93 | 7.35  | 7.99             | 41.11            | 3.41 |
| Au Japon.....                                                           | 33.6 | 210       | 135.8                                       | 32.74 | 40.11 | 7.61  | 7.31             | 45.13            | 4.06 |
| En Chine.....                                                           | 31.3 | 195       | 135.3                                       | 32.01 | 37.42 | 10.25 | 6.57             | 47.23            | 6.57 |
| En Piémont, n° I..                                                      | 23.4 | 146       | 141.7                                       | 34.14 | 51.04 | 5.61  | 5.65             | 47.58            | 2.25 |
| Id. n° II.                                                              | 23.4 | 146       | 144.5                                       | 23.84 | 51.90 | 5.14  | 5.07             | 54.36            | 2.96 |
| Id. n° III                                                              | 24.9 | 155       | 146.7                                       | 24.04 | 52.84 | 4.45  | 6.30             | 51.74            | 2.39 |
| A Alais.....                                                            | 23.8 | 148       | 119.6                                       | 33.17 | 48.37 | 5.25  | 6.25             | 24.24            | 2.96 |
| A Brescia.....                                                          | 33.6 | 210       | 113.3                                       | 26.90 | 34.98 | 6.88  | 8.77             | 29.32            | 2.55 |

Le résultat le plus saillant de ces analyses est une différence notable dans les proportions d'azote, et par conséquent de matière protéique, qui sont contenues d'une part dans les feuilles japonaises et chinoises, de l'autre dans les feuilles italiennes et françaises, les premières étant de beaucoup les plus riches en azote. A cet égard, les feuilles provenant de Brescia faisaient seules exception. A cette différence essentielle dans la composition des feuilles de mûrier, en correspond une autre à laquelle on peut attacher la même importance, et qui marche dans le même sens. La proportion d'acide phosphorique et de magnésie est notablement plus élevée dans les feuilles asiatiques que dans les feuilles françaises et italiennes, celles de Brescia étant encore exceptées. Cette exception paraît tenir à cette circonstance que les feuilles de Brescia avaient été récoltées dans la première période de leur développement ; elles présentaient à ce moment la même composition que les feuilles de Chine arrivées à maturité.

La comparaison des nombres inscrits dans les tableaux précédents autorise donc cette conclusion : que la composition des feuilles du mûrier provenant de France et d'Italie est autre que celle des feuilles du Japon et de la Chine. La qualité des premières convient peu à l'alimentation des races de vers d'origine chinoise et japonaise, lesquels, habitués à une nourriture plus substantielle, ne trouvent pas dans celle qui leur est offerte dans nos pays les qualités qui seraient néces-



saires pour la procréation d'une race vigoureuse : de là vient que la seconde ou la troisième génération est vouée à la maladie.

**Études chimiques sur le choléra, par M. Max BRUBENGER (1).**

*Examen des matières vomies.* — Leur réaction a été trouvée, dans le petit nombre de cas où l'on a pu opérer sur une matière fraîche, quelquefois acide, généralement neutre, dans certains cas alcaline, sans que l'on ait observé la présence de vibrions de putréfaction. Densité variant de 1,002 à 1,005. Le liquide vomi est composé presque exclusivement d'eau, avec quelques millièmes de matières organiques et minérales. Comme matière organique, on trouve principalement de l'urée, et comme sels, du chlorure de sodium. L'albumine manque ou ne se trouve qu'en proportions très-minimes. L'acide azotique n'accuse aucune teinte rosée.

On admet généralement, comme une conséquence du choléra, que le sang s'appauvrit en sel marin, ce dernier étant éliminé par les déjections et les vomissements. Cependant dans beaucoup de cas la perte totale éprouvée en 24 heures par les diverses voies d'excrétion est inférieure à la perte normale par les urines. Quoi qu'il en soit, le chlorure de sodium des matières vomies ne peut être attribué au sel introduit sous forme de boisson, il est de beaucoup supérieur à ce dernier.

*Examen des matières fécales.* — La quantité de liquide émis sous forme de selles, en 24 heures, varie beaucoup. En moyenne, elle est de 3000 centimètres cubes; souvent elle ne dépasse pas 2500. Le liquide est blanc-jaunâtre opalescent et semblable à de l'eau de riz. Réaction neutre ou alcaline. Densité variant entre 1,006 et 1,013. Il se compose en grande partie d'eau avec environ deux fois autant de substances solides que dans le liquide vomi.

Les matières organiques y entrent dans la proportion de 0,3 à 0,6 p. 100, et sont formées d'urée ou plus souvent du produit de sa fermentation (carbonate d'ammoniaque; le liquide donne alors des fumées, à l'approche d'une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique), d'albumine en plus ou moins grande quantité.

Parmi les matières minérales (0,8 p. 100) le sel marin domine (0,3 à 0,4 p. 100). Les sels de potasse et les phosphates ne passent pas aussi facilement du sang dans l'intestin. Le dépôt floconneux qui se forme

(1) *Arch. für path. Anat. und Phys. von R. Virchow*, t. xxxviii, p. 297. Février 1867.

au fond du liquide au repos se compose de mucine fortement gonflée et d'un peu d'albumine.

*Examen des urines.* — On sait que la période d'asphyxie du choléra est accompagnée d'une anurie presque complète. Lorsque ce stade est passé, les urines se rétablissent peu à peu. Rares au premier jour (100-500 gr.), elles atteignent de 4 à 5,000 grammes vers le sixième jour, puis relombent à l'état normal, bien entendu si la maladie se termine heureusement.

Les premières urines sont troubles, brun-rouge foncé, avec des flocons et des fragments de matières organisées; elles s'éclaircissent peu à peu et leur teinte diminue. La réaction de la première émission est fortement acide, plus que dans l'urine normale; cependant la dose d'acide phosphorique est plutôt diminuée qu'augmentée.

Densité moyenne 1,016, diminuant en raison inverse de la quantité émise, jusqu'à 1,004. L'auteur n'a pas pu découvrir de leucine dans l'urine des cholériques; la recherche des acides biliaires n'a donné que des résultats douteux; il a trouvé de la tyrosine. D'après lui, toute urine cholérique émise après la période d'anurie est plus ou moins albumineuse, mais l'albumine ne tarde pas à disparaître. La dose d'urée est toujours plus faible que la normale et n'atteint souvent pas la moitié de celle-ci. Ce résultat s'explique facilement; en effet, d'après Zalewsky, l'urée ne se forme que partiellement par l'oxydation des matières protégées au sein des tissus; la plus grande partie prend naissance dans le rein lui-même; or ces deux fonctions (oxydation des tissus et génération de l'urée dans le rein), la dernière surtout, subissent pendant le choléra des perturbations profondes.

Les deux cas suivants, dont le premier s'est terminé par la guérison, le second par l'état typhoïde et la mort, donnent une idée de l'importance des résultats.

|                       | Quantité d'urine. |       | Urée p. 1000. |       | Quant. absolue d'urée. |       |
|-----------------------|-------------------|-------|---------------|-------|------------------------|-------|
|                       | n° 1.             | n° 2. | n° 1.         | n° 2. | n° 1.                  | n° 2. |
| 1 <sup>er</sup> jour. | 300               | 0     | 11            | 0     | 3,3                    | 0     |
| 2 <sup>e</sup> —      | 1000              | 0     | 16            | 0     | 16                     | 0     |
| 3 <sup>e</sup> —      | 2500              | 25    | 19            | 11    | 47,5                   | 0,275 |
| 4 <sup>e</sup> —      | 3800              | 290   | 18            | 14    | 68,4                   | 4,106 |
| 5 <sup>e</sup> —      | 4500              | 400   | 18,5          | 17    | 83,2                   | 6,8   |
| 6 <sup>e</sup> —      | 4600              | 800   | 17            | 18    | 78,2                   | 14,4  |
| 7 <sup>e</sup> —      | 3500              | 1100  | 19            | 17    | 66,5                   | 18,7  |
| 8 <sup>e</sup> —      | 2500              | 1500  | 20            | 16    | 50                     | 24    |
| 9 <sup>e</sup> —      | 2000              | 900   | 21            | 16    | 42                     | 14,4  |

La dose du sel marin contenu dans les urines cholériques est de

beaucoup au-dessous de la normale, comme le montre le tableau suivant :

|                       | Quantité d'urine.    |                     | Sel marin p. 1000.   |                     | Quantité absolue.    |                     |
|-----------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
|                       | 1 <sup>er</sup> cas. | 2 <sup>e</sup> cas. | 1 <sup>er</sup> cas. | 2 <sup>e</sup> cas. | 1 <sup>er</sup> cas. | 2 <sup>e</sup> cas. |
| 1 <sup>er</sup> jour. | 0 c.c.               | 145                 | 0                    | 0,592               | 0                    | 0,085               |
| 2 <sup>e</sup> —      | 50                   | 715                 | 0,74                 | 0,444               | 0,037                | 0,307               |
| 3 <sup>e</sup> —      | 575                  | 1002                | 0,55                 | 0,518               | 0,316                | 0,519               |
| 4 <sup>e</sup> —      | 1175                 | 3105                | 0,55                 | 0,74                | 0,652                | 0,297               |
| 5 <sup>e</sup> —      | 1600                 | 4500                | 6,37                 | 1,332               | 0,59                 | 5,85                |
| 6 <sup>e</sup> —      | 2400                 | 4700                | 0,814                | 0,814               | 1,95                 | 3,825               |
| 7 <sup>e</sup> —      | 3500                 | 4400                | 0,74                 | 0,814               | 2,59                 | 3,58                |
| 8 <sup>e</sup> —      | 4100                 | 3900                | 0,74                 | 0,814               | 3,03                 | 2,57                |
| 9 <sup>e</sup> —      | 3900                 | 3000                | 0,59                 | 1,1                 | 2,3                  | 3,3                 |
| 10 <sup>e</sup> —     | 3000                 | 2100                | 0,925                | 2,29                | 2,7                  | 4,8                 |
| 11 <sup>e</sup> —     | 2030                 | 2030                | 1,33                 | 2,4                 | 1,69                 | 4,87                |

**Observations sur la composition des excréments cholériques,**  
par M. P. LORAIN (1).

**Urines.** — Il résulte des nombreuses observations publiées par l'auteur dans son beau travail sur le choléra : 1<sup>o</sup> que dans le choléra la fonction urinaire est abolie ou réduite à un très-faible minimum, pendant la période algide;

2<sup>o</sup> Que les cholériques en réaction sont polyuriques, le maximum d'urine excrétée se trouve vers le 15<sup>e</sup> jour après l'invasion du mal;

3<sup>o</sup> Les premières urines sont généralement albumineuses, et lorsque la polyurie s'est établie elles peuvent contenir passagèrement du sucre; la présence du sucre n'est pas constante, mais elle se présente assez souvent;

4<sup>o</sup> Les urines abondantes de la 2<sup>e</sup> période sont très-riches en produits organiques; elles contiennent des sels en grande abondance et de l'urée en quantité considérable;

5<sup>o</sup> L'action réductrice d'une urine cholérique sur la liqueur de Barreswil n'implique pas toujours la présence du sucre; elle peut dériver de l'acide urique;

6<sup>o</sup> Dans la période de polyurie, l'urée et l'acide urique sont en quantité très-supérieure à celle que l'on rencontre dans l'état normal, et cette excrétion existe pendant longtemps.

|                        |         | Sucre<br>par litre. | Acide<br>urique. | Urée.          |
|------------------------|---------|---------------------|------------------|----------------|
| 1 <sup>er</sup> malade | 19 août | 4,515               | 2,625            | non déterminée |
|                        | 20 »    | 4,515               | 2,310            | »              |
|                        | 30 »    | »                   | »                | »              |

(1) *Études de médéc. clinique et de physiol. patholog.*

|                       |                       |                   | Sucre<br>par litre. | Acide<br>urique. | Urée. |
|-----------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|------------------|-------|
| 2 <sup>e</sup> malade | 19 août               |                   | 7,897               | 2,710            | "     |
| 3 <sup>e</sup> malade | 22 "                  |                   | "                   | 2,850            | 41,60 |
|                       | 24 "                  |                   | "                   | 2,950            | 42,05 |
|                       | 25 "                  |                   | "                   | 1,100            | 36,25 |
| 4 <sup>e</sup> malade | 22 "                  |                   | "                   | 2,450            | 39,25 |
|                       | 24 "                  |                   | "                   | 3,750            | 43,10 |
|                       | 25 "                  |                   | "                   | 3,500            | 45,15 |
|                       | 26 "                  |                   | "                   | 2,250            | 40,75 |
|                       | 27 "                  |                   | "                   | 2,100            | 40,15 |
|                       | 28 "                  | ne réduisant plus |                     | 1,150            | 34,65 |
|                       | 30 "                  | "                 | "                   | "                | "     |
|                       | 31 "                  | réduction intense |                     | 3,150            | 49,70 |
|                       | 1 <sup>er</sup> sept. | "                 |                     | 2,500            | 42,25 |
| 5 <sup>e</sup> malade | 2 oct.                |                   | 6,770               | 2,150            | 41,50 |
|                       | 3 "                   |                   | 5,640               | 2,050            | 41,25 |
|                       | 4 " matin             |                   | 5,640               | 2,250            | 41,85 |
|                       | 4 " soir              |                   | 4,516               | 1,900            | 40,05 |

7° Les urines polyuriques laissent précipiter, peu de temps après leur émission, un sédiment blanchâtre, formé d'acide urique libre et d'urate de soude; elles deviennent promptement ammoniacales et laissent précipiter alors un abondant sédiment de phosphate ammoniaco-magnésien.

L'excès d'urée n'est pas seulement une élimination compensatrice par rapport à l'inaction des reins pendant les premiers jours, c'est une perte véritable pour l'organisme.

**Composition chimique du tissu osseux en voie de ramollissement,**  
par M. OTTO WEBER (1).

Dans l'ostéomalacie, le ramollissement du tissu osseux se propage à partir des parois des cellules médullaires et des canaux vasculaires, comme si la partie minérale de l'os était dissoute par un acide sécrété par les cavités osseuses. Marchand et O. Schmidt ont positivement démontré la présence de l'acide lactique dans les os ramollis.

Ayant eu l'occasion d'observer deux cas intéressants d'ostéomalacie, l'auteur a fait l'analyse des os malades, en dosant l'acide lactique libre et le lactate de chaux. A cet effet, on épuise par l'eau un poids connu de bouillie osseuse; on laisse digérer le liquide avec de l'oxyde de zinc; la solution évaporée à siccité est reprise par l'alcool chaud; le liquide est précipité par l'acide oxalique; on filtre et on incinère le dépôt d'oxalate de chaux. La pesée donne la chaux combinée à l'acide

(1) *Archiv. für pathol. Anat. und Physiol. von Virchow*, t. XXXVIII, p. 9. Janvier 1867.

lactique. Le liquide filtré est précipité par l'hydrogène sulfuré et le poids du zinc permet de calculer la quantité d'acide lactique libre.

On a trouvé ainsi pour 100 parties de substance osseuse ramollie :

|                      | I      | II                |  |
|----------------------|--------|-------------------|--|
| Acide lactique       | 1,312  | } 51,269 } 74,658 |  |
| Lactate de chaux     | 0,207  |                   |  |
| Eau et sels solubles | 73,397 |                   |  |
| Graisse              |        |                   |  |
| Substance sèche      | 25,083 | 25,223            |  |

Cette dernière contient :

|                       |        |        |
|-----------------------|--------|--------|
| Carbonate de chaux    | 1,976  | 1,757  |
| Phosphate de chaux    | 8,877  | 7,350  |
| Phosphate de magnésie | 0,686  | 0,079  |
| Matière inorganique   | 11,930 | 9,444  |
| Matière organique     | 13,153 | 15,776 |

**Présence du fer dans certains pigments de l'organisme,**

par M. le doct. M. PERLS (1).

L'auteur recherche au microscope la présence de l'oxyde de fer dans les pigments de l'organisme, au moyen des prussiates jaune ou rouge et de l'acide chlorhydrique, en utilisant la coloration bleue qui se développe, grâce à la production du bleu de Prusse.

Il a obtenu des résultats positifs avec les dépôts pigmentaires qui se forment à la partie interne de la dure-mère dans la pachyméningite hémorrhagique, avec le pigment pulmonaire, le pigment non cristallin de la rate, le pigment du tissu cellulaire sous-cutané dans la maladie bronzée, avec les dépôts pigmentaires du péritoine, des dépôts athéromateux des artères.

Le sang, l'hématoïdine, les pigments du foie, les tumeurs mélaniques donnent des résultats négatifs.

**CHIMIE TECHNOLOGIQUE.**

**Recherches sur les hypochlorites et sur les chlorures décolorants,**

par M. A. RICHE (2).

A l'occasion des recherches de M. Kolb sur la constitution du chlorure de chaux liquide, M. Riche a extrait d'un travail qu'il poursuit

(1) *Archiv. für pathol. Anat. und Physiol. von Virchow*, t. xxxix, p. 42.

(2) *Comptes rendus*, t. lxxv, p. 580 (1867).

en ce moment sur les composés oxygénés du chlore, quelques résultats qui montrent que le chlorure de chaux et les chlorures décolorants se comportent sous l'influence de la lumière solaire comme les hypochlorites préparés directement.

Les chlorures décolorants et les hypochlorites alcalins dégagent de l'oxygène lorsqu'on les expose au soleil, même en les abritant de la chaleur solaire derrière une cuve à faces parallèles contenant une solution d'alun.

L'oxygène est à l'état ordinaire.

Le dégagement d'oxygène se déclare dans les solutions rendues très-alcalines plus lentement que dans les liqueurs où l'acide hypochloreux est employé en quantité plus que suffisante pour former un sel neutre avec la potasse. Pareillement, la décomposition des solutions très-alcalines soumises à l'action du chlore a lieu plus lentement d'abord que celle des solutions où le chlore a été employé en excès. Mais les chlorures décolorants, comme les hypochlorites directs, dégagent d'autant moins d'oxygène qu'ils sont plus acides. Un composé fait dans les rapports du sel neutre,  $\text{MOCIO}$ , en produit plus qu'un composé acide, un sel basique en dégage davantage que le sel neutre. Les différences varient avec la concentration des liqueurs, mais elles sont toujours très-fortes, du simple au double ou au triple entre le composé à demi-saturé par l'alcali et le composé renfermant une quantité d'alcali double de celle qui est nécessaire pour faire le sel neutre.

Enfin, les hypochlorites directs et les chlorures décolorants ne se décomposent pas directement en chlore et en oxygène, dont une partie se dégage et dont l'autre forme de l'acide chlorique, mais il se forme intermédiairement un chlorite.

Dès 1840 (1), M. Vautier avait constaté que le chlorure de chaux donne au soleil, outre l'acide chlorique, un autre composé oxygéné du chlore. Gay-Lussac, prévenu de ce fait, admit que ce composé était l'acide hypochlorique,  $\text{ClO}^4$ . En 1855, MM. Fordos et Gélis annoncèrent que ce corps était de l'acide chloreux. M. Kolb et M. Riche viennent de vérifier l'exactitude de cette dernière assertion pour le chlorure de chaux, et M. Riche a constaté que cette transformation avait lieu dans les hypochlorites faits directement comme dans les chlorures décolorants.

(1) Sur la fabrication du chlorure de chaux et sur la chlorométrie, par M. A. Bobierre. *Comptes rendus*, t. LXV, p. 895 (1867).

Expériences sur la fabrication du chlorure de chaux,  
par M. A. SCHEURER-KESTNER (1).

L'auteur présente dans cette note le résultat d'expériences entreprises en 1865 dans le but d'établir l'élévation de la température qui a lieu dans la masse pendant l'action du chlore sur l'hydrate de calcium et l'influence de cette élévation sur la richesse chlorométrique du produit obtenu.

Il a fait construire une caisse carrée de 50 centimètres de côté sur 10 centimètres de hauteur; ouverte par le haut et par un des côtés elle portait sur une des parois latérales huit ouvertures dans lesquelles on pouvait engager huit thermomètres à *maxima*. Cette caisse exactement remplie d'hydrate de calcium, dont la teneur en eau avait été préalablement déterminée, était introduite dans une chambre à chlorure, dans laquelle on faisait arriver le chlore convenablement refroidi: l'opération terminée, on retirait la caisse et on partageait le produit en huit tranches horizontales, correspondant à la position des huit thermomètres, qui indiquaient ainsi la température maxima atteinte par chaque couche.

Voici le résultat de ces observations.

L'auteur a observé, d'autre part, qu'en faisant arriver un courant de chlore dans un flacon dont le fond est couvert d'une couche d'hydrate de calcium, de manière à ce que le gaz arrive en grand excès, la température arrive promptement à 80 et même 90°; mais le produit obtenu est en voie de décomposition.

Il résulte de ces faits: 1° que la chaleur due à la combinaison du chlore avec la chaux est favorable à l'absorption du gaz: elle peut impunément atteindre 55°.

2° Qu'un excès de chlore abaisse le degré chlorométrique du produit, une fois qu'il atteint son maximum, même quand il n'y a pas surélévation de la température. On voit, en effet, constamment, dans le tableau, les tranches supérieures inférieures en degré aux tranches supérieures; l'auteur a confirmé cette observation par une série d'expériences faites spécialement dans ce but et qui ont toujours donné les mêmes résultats.

3° Que lorsque l'hydrate de calcium renferme un excès d'eau, cette eau est déplacée par la chloruration (expériences nos 1 et 2). Cette observation a été faite également par M. Bobierre.

(1) *Comptes rendus*, 25 nov. 1867.

| OBSERVATIONS.                                       | DATES.<br>1865. | ÉPAISSEUR<br>totale<br>de<br>la couche. | 1 <sup>re</sup> tranche |                          | 2 <sup>me</sup> tranche |                          | 3 <sup>me</sup> tranche |                          | 4 <sup>me</sup> tranche |                          | 5 <sup>me</sup> tranche |                          | 6 <sup>me</sup> tranche |                          | 7 <sup>me</sup> tranche |                          | 8 <sup>me</sup> tranche |                          |
|-----------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
|                                                     |                 |                                         | Température<br>maxima.  | Degré<br>chlorométrique. | Température<br>maxima.  | Degré<br>chlorométrique. | Température<br>maxima.  | Degré<br>chlorométrique. | Température<br>maxima.  | Degré<br>chlorométrique. | Température<br>maxima.  | Degré<br>chlorométrique. | Température<br>maxima.  | Degré<br>chlorométrique. | Température<br>maxima.  | Degré<br>chlorométrique. | Température<br>maxima.  | Degré<br>chlorométrique. |
| N <sup>o</sup> 1, surface légèrement<br>humide..... | 18 sept.        | 70 mill.                                | 49.5                    | 408                      | 50.0                    | 414                      | ?                       | 114                      | 52.0                    | 416                      | 53.0                    | 418                      | ?                       | 410                      | 39.0                    | 0                        | »                       | »                        |
| N <sup>o</sup> 2, surface légèrement<br>humide..... | 23 —            | 60 —                                    | 24.0                    | 404                      | 24.0                    | 405                      | 24.5                    | 114                      | 24.5                    | 416                      | 53.2                    | 418                      | 53.2                    | 418                      | »                       | »                        | »                       | »                        |
| N <sup>o</sup> 3, surface sèche.....                | 26 —            | 100 —                                   | 55.0                    | 414                      | »                       | »                        | 55.2                    | 416                      | »                       | »                        | 49.6                    | 418                      | »                       | »                        | 44.0                    | 420                      | 41.0                    | »                        |
| N <sup>o</sup> 4, surface sèche.....                | 30 —            | 100 —                                   | 30.0                    | 418                      | »                       | »                        | 30.0                    | 420                      | »                       | »                        | 45.0                    | 425                      | »                       | »                        | 50.0                    | 426                      | 39.0                    | »                        |
| N <sup>o</sup> 5, surface sèche.....                | 7 oct.          | 100 —                                   | 49.5                    | 412                      | 50.2                    | 416                      | 52.0                    | 420                      | »                       | »                        | 40.0                    | »                        | 41.5                    | »                        | »                       | »                        | »                       | »                        |

N. B. — Dans les deux premières expériences, l'hydrate renfermait un excès d'eau. Dans les trois dernières l'hydrate était monohydraté.



L'auteur fait connaître ce fait, que quand le chlorure est en voie de décomposition, il agit sur la dissolution arsénicale bleue par l'indigo, d'une façon spéciale. Tandis que le chlorure de bonne qualité fait jaunir cette dissolution aussitôt que l'acide arsenical est oxydé, le chlorure altéré verdit cette dissolution et la décolore avant que l'oxydation de l'acide arsenical soit achevée; pour en prendre le titre exact, il faut rajouter de la dissolution d'indigo chaque fois qu'elle a été décolorée, jusqu'à ce que cette décoloration persiste.

**Sur le traitement de la garance en vue de la préparation des extraits de garance, par M. E. KOPP (1).**

Ce traitement, applicable surtout aux garances d'Alsace et de Hollande, permet d'extraire toute la substance colorante utilisable sous forme, 1° de *purpurine commerciale*, 2° d'*alizarine verte*, servant de matière première pour la préparation d'un *extrait alizarique pur pour violets et lilas* d'impression, et 3° d'*extrait pectique* constituant la matière première pour l'obtention d'un *extrait alizarique composé pour rouges, roses et puces* d'impression; en outre, la majeure partie de sucre renfermé dans la racine de garance peut être utilisée pour la production d'alcool de garance. On opère de la manière suivante :

Dans une cuve en bois, on empâte la garance moulue avec 3 1/2 à 4 fois son poids d'eau assez fortement chargée d'acide sulfureux et acidulée en outre par 1/400 d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Après 12 à 18 heures on laisse drainer, puis on introduit la matière dans des sacs ou coussins pour la soumettre à une pression très-énergique. On réunit les liqueurs qui constituent la *liqueur de trempée sucrée*.

Le résidu, fortement exprimé, est transporté dans une seconde cuve d'empâtage et délayé dans 4 à 5 fois son poids d'eau sulfureuse faible et tiède. Le mélange bien homogène et semi-fluide est écoulé dans un appareil à lixiviation méthodique, où il est épuisé par une eau sulfureuse de plus en plus faible, mais aussi de plus en plus chaude. M. Kopp insiste beaucoup sur les avantages que procure la lixiviation méthodique, non-seulement dans ce mode de traitement, mais encore dans la fabrication de la fleur de garance et de la garancine. On peut laver beaucoup plus complètement, obtenir des liqueurs plus chargées, sans cependant perdre de matières colorantes, comme cela a lieu d'après les procédés actuellement en usage.

Les liqueurs provenant de la lixiviation méthodique sont addition-

(1) *Bullet. de la Soc. Ind. de Mulhouse*, 1867.

nées de 3 1/2 à 4 p.  $\%$  d'acide sulfurique, chauffées d'abord à 35-40°, si elles ne possèdent pas déjà cette température, pour opérer la précipitation de la purpurine; puis, celle-ci étant séparée, soumise à l'ébullition pendant plusieurs heures pour l'obtention de l'alizarine verte. Les eaux mères acides d'alizarine verte, au lieu d'être jetées, sont employées dans la préparation de l'extrait pectique.

Le résidu de garance, épuisé par l'eau sulfureuse très-faible et bien égoutté, est transporté dans un autre appareil à lixiviation méthodique et y est épuisée par une solution très-faible (1 à 1 1/2 p.  $\%$ ) de carbonate de soude renfermant environ 12 p.  $\%$  de soude caustique, chauffée d'abord à 50° mais bouillante vers la fin. On termine par un lavage à l'eau bouillante pour déplacer tout l'alcali.

La liqueur alcaline chargée de matières colorantes, pectineuses, grasses, résineuses, etc., coule dans de grandes cuves en bois qu'on ne remplit qu'aux 2/3 ou aux 3/5. Elle y est mélangée avec les eaux-mères encore chaudes de l'alizarine verte jusqu'à ce que la réaction devienne franchement acide.

Il se forme un précipité volumineux, très-abondant, qu'on recueille soit en écumant, soit en laissant déposer et décantant. Il est jeté sur un filtre et lavé à plusieurs reprises par de l'eau. C'est l'*extrait pectique*. En le faisant sécher et le pulvérisant, il constitue une poudre jaune terne, légèrement brunâtre, qui se comporte comme une garancine extra-forte et fournit à la teinture, avec addition de craie, de bonnes nuances nourries et solides.

Le résidu de garance, épuisé par la solution alcaline faible, renferme encore de la matière colorante utile, qu'il faut rendre accessible de nouveau à l'action des alcalis, en convertissant ce résidu en garancine faible, par l'ébullition avec des eaux mères acides d'alizarine verte. On opère exactement comme s'il s'agissait de préparer de la garancine. Cette garancine faible, rafraîchie par l'addition d'eau froide, est introduite dans un appareil de lixiviation méthodique et lavée à l'eau froide avec beaucoup de soin.

La garancine faible, bien lavée, est maintenant épuisée comme la première fois par une solution extrêmement faible, mais de plus en plus chaude, de soude carbonatée et caustique (1 p.  $\%$ ), et finalement par de l'eau bouillante. Les liqueurs alcalines encore fortement colorées sont à leur tour précipitées à chaud par l'addition d'eaux mères acides d'alizarine verte et fournissent une nouvelle quantité d'*extrait pectique*. Le résidu de garance est généralement si bien épuisé de matière colorante qu'on peut le jeter sans inconvénients et qu'il n'est

pas nécessaire de le retransformer en garance faible, qu'on épuiserait une troisième fois par une solution bouillante très-faible de soude caustique.

La *liqueur de trempé sucrée* obtenue en premier lieu est additionnée de 2 à 5 millièmes d'acide sulfurique ou chlorhydrique et chauffée à 60-70°. Il se précipite de la purpurine, qui se dépose facilement et rapidement; elle est recueillie par décantation, jetée sur filtre et lavée à l'eau froide. La liqueur décantée et chaude, renfermant encore de l'acide sulfureux, est pompée pour qu'on puisse la faire couler de haut en bas dans un appareil d'oxydation. Celui-ci se compose d'une colonne assez haute en bois ou en pierre de grès; elle est munie de planchettes perforées et disposées en chicanes, sur lesquelles le liquide s'étale et coule en nappes très-minces présentant une très-grande surface. Un courant d'air énergique et rapide s'élève en même temps dans la colonne.

La liqueur étant chaude perd une partie de son acide sulfureux par évaporation; ce qui en reste est oxydé au contact de l'air et passe à l'état d'acide sulfurique. On s'arrange de manière à ce que la température de la liqueur, lorsqu'elle arrive oxydée au bas de l'appareil, ne soit plus que de 18-20°, c'est-à-dire à la température la plus favorable pour la fermentation. Celle-ci est mise en train par de la levure de bière et conduite avec les précautions usuelles. La liqueur fermentée et alcoolique est distillée à la manière ordinaire et fournit l'alcool de garance. Le principe colorable qu'elle renferme et qui donne naissance à l'alizarine verte n'est altéré ni par la fermentation ni par la distillation.

Aussi le résidu liquide de la distillation est-il écoulé dans les cuves à alizarine verte où, après l'addition de 3 p.  $\frac{0}{10}$  d'acide sulfurique, on le porte à l'ébullition. Il se précipite alors de l'alizarine verte. Les eaux mères acides sont utilisées comme les autres eaux mères d'alizarine verte.

Pendant l'oxydation, la fermentation et la distillation, il se forme des dépôts renfermant plus ou moins de matière colorante; on réunit tous ces dépôts, on les fait bouillir avec des eaux mères d'alizarine verte, on laisse refroidir, on décante la liqueur claire et on rassemble le dépôt sur filtre, où ils sont lavés à l'eau froide. Ils constituent alors une matière possédant les propriétés de la garancine. On les ajoute aux extraits pectiques.

Pour extraire l'alizarine jaune de l'alizarine verte, on épuise cette dernière par l'huile de schiste bouillante. M. Kopp conseille de faire

arriver sur l'alizarine verte les vapeurs d'huile de schiste se dégagent d'un appareil distillatoire, pour éviter la présence de matières brunes résineuses que contient toujours l'huile de schiste liquide qui est restée pendant quelque temps au contact de l'air. Les vapeurs en se condensant opèrent l'extraction de l'alizarine à une température élevée, favorable à la dissolution de la matière colorante. L'huile de schiste chargée d'alizarine en est débarrassée par agitation avec une lessive froide de soude caustique. L'huile surnageante est décantée et versée dans l'appareil distillatoire; la solution alcaline, fortement colorée en violet bleuâtre, étant sursaturée par un acide, laisse déposer l'alizarine jaune, qu'on recueille sur filtre et qu'on lave à l'eau froide. Elle constitue alors l'extrait alizarique pour lilas et violets, et peut être employée pour l'impression, soit en pâte, soit en poudre fine, après avoir été séchée et broyée.

L'extrait pectique, lavé et simplement égoutté, est épuisé à l'ébullition par une solution de sulfate et d'hydrochlorate d'alumine, marquant de 4° à 6° Baumé et renfermant 4 à 6 p.  $\frac{0}{10}$  d'acide libre. Cet acide libre ne diminue guère la solubilité de la matière colorante à la température de l'ébullition dans la solution aluminique, mais provoque la séparation de cette matière colorante en flocons jaune orange lorsque la solution se refroidit.

On introduit donc l'extrait pectique en pâte dans la solution aluminique bouillante; on entretient une vive ébullition pendant 15 à 20 minutes, puis on filtre bouillant. La filtration s'opère très-rapidement. La liqueur filtrée, en se refroidissant, laisse déposer des flocons oranges qu'on recueille sur filtre et qu'on lave avec une eau froide légèrement acidulée. On laisse égoutter, puis on introduit la pâte orange dans 10 à 15 fois son volume d'eau renfermant 5 à 8 p.  $\frac{0}{10}$  d'acide sulfurique et on chauffe le tout au bain-marie à 90-95° pendant une heure. On laisse alors refroidir et on filtre. On lave d'abord avec de l'eau acidulée, finalement avec de l'eau pure. On laisse enfin égoutter le plus possible, et le magma, d'une belle couleur orange, constitue l'*extrait orange de garance* pour impression de rouges, roses et puces. Les eaux mères d'où se sont déposés les flocons oranges servent presque indéfiniment à épuiser à l'ébullition de nouvelles quantités d'extrait pectique. Il faut 5 à 6 ébullitions pour extraire les principes colorants de l'extrait pectique. Les dernières extractions peuvent être faites convenablement avec une solution de sel aluminique plus faible. Il est difficile d'enlever au résidu jusqu'aux dernières traces de matières colorantes; celles-ci entrent dans une com-

binaison extrêmement stable, insoluble, et il faut un traitement énergique successif à l'acide et à l'alcali pour en opérer la dissolution.

L'extrait pectique séché et pulvérisé peut être traité de différentes manières pour en purifier et isoler les principes colorants utiles. On peut le traiter, comme l'extrait pectique, en pâte, par des solutions aluminiques acidulées. Dans ce cas, le résidu insoluble est si lourd et se précipite si rapidement qu'on n'a pas besoin de filtrer. Un repos de quelques minutes permet de décanter des solutions chargées de matières colorantes parfaitement claires et limpides. On opère, du reste, comme cela a été décrit pour l'extrait pectique en pâte. En traitant l'extrait pectique sec par son poids d'acide sulfurique, mélangeant bien et prenant des précautions pour que la température de la réaction ne puisse dépasser 50 à 60°, on obtient une masse charbonneuse qu'on broie au bout de quelques heures avec de l'eau, qu'on jette sur filtre et qu'on lave bien. C'est une espèce de charbon sulfurique dont on peut extraire maintenant la matière colorante suffisamment pure, soit au moyen de l'alcool, de l'esprit de bois, du sulfure de carbone, etc., soit au moyen des hydrocarbures et de l'huile de schiste.

Si l'on traite l'extrait pectique directement par ces dissolvants, la matière colorante est également dissoute et séparée de la matière pectineuse; mais il se dissout en même temps tant de substances grasses et résineuses que l'extrait ainsi obtenu a besoin d'une nouvelle purification. Cette purification peut s'opérer, soit en épuisant l'extrait à froid par des hydrocarbures et du sulfure de carbone, qui dissolvent de préférence les substances grasses et résineuses, soit en la traitant par des solutions aluminiques, soit par l'intervention d'acide sulfurique.

M. Kopp fait remarquer en terminant que l'ébullition avec l'huile de schiste et en général avec les hydrocarbures à point d'ébullition au-dessus de 130°, fait éprouver aux matières colorantes de la garance une modification particulière et avantageuse, parce qu'elle se manifeste dans les applications par une solidité plus grande et des nuances plus vives et plus pures.

Sur la régénération perpétuelle de l'oxyde de manganèse employé à la préparation du chlore, par M. Walter WELDON (1).

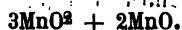
Tandis que les procédés employés jusqu'ici exigeaient la voie sèche, M. Weldon opère par voie humide et sa méthode ne nécessite aucun déplacement de matière. M. Weldon commence par se procurer au moyen de résidus de la préparation du chlore une solution limpide de chlorure de manganèse (aussi exempte de fer que possible). Il y ajoute suffisamment de chaux hydratée pour former par double décomposition du chlorure de calcium et de l'oxyde manganéux; dans le mélange il insuffle ensuite de l'air. L'oxyde manganéux blanc est rapidement converti en un oxyde supérieur d'une couleur très-foncée. On le laisse déposer, on décante la solution de chlorure de calcium et c'est cet oxyde de manganèse suroxydé qui est introduit dans les appareils pour la préparation du chlore. Traité par l'acide hydrochlorique, il dégage du chlore et reproduit du chlorure manganéux. A partir de ce point le manganèse ne quitte plus les appareils; M. Weldon, une fois que le dégagement de chlore a cessé, ajoute de suite la quantité d'hydrate de chaux nécessaire, insuffle l'air, et, l'oxyde manganéux étant suffisamment peroxydé, laisse déposer, décante la majeure partie du chlorure de calcium et, sans laver, ajoute l'acide chlorhydrique pour obtenir un nouveau dégagement de chlore, et ainsi de suite.

Les avantages de ce procédé seraient, d'après l'auteur, les suivants :

- 1° La peroxydation de l'oxyde manganéux s'opère rapidement ;
- 2° Il se forme un oxyde plus riche en oxygène que le sesquioxydé ; en effet, le sesquioxyde manganique peut être considéré comme une combinaison de suroxyde manganique avec l'oxyde manganéux,



renfermant 55,5 p. %  $\text{MnO}_2$ . Or on obtient fréquemment dans ce procédé un oxyde titrant 65 p. % de  $\text{MnO}_2$  représentant approximativement le composé



Les manganèses du commerce renferment rarement au delà de 70 p. % de  $\text{MnO}_2$ .

3° L'oxyde de manganèse peroxydé artificiellement est très-facilement attaqué par l'acide chlorhydrique et dégage tout ce qu'il est sus-

(1) Séance de la Société chimique de l'Association britannique pour l'avancement des sciences, en septembre 1867.

ceptible de dégager, sans qu'il soit nécessaire d'employer un excès d'acide; le contraire a lieu avec le peroxyde de manganèse naturel du commerce, qui est très-difficilement attaquable, qui exige un grand excès d'acide et qui en outre renferme ordinairement beaucoup d'oxydes étrangers (oxyde de fer, baryte, etc.) absorbant inutilement une forte proportion d'acide. M. Weldon affirme que son oxyde de manganèse artificiel dégage le chlore du tiers de l'acide hydrochlorique employé, tandis qu'un peroxyde de manganèse naturel, même à 70 p.  $\frac{0}{0}$  de  $MnO_2$ , n'en dégage pas  $\frac{1}{6}$  de chlore.

*Note.* D'après des essais faits à Dieuze, le procédé de régénération du manganèse de M. Weldon présente des difficultés pratiques très-sérieuses, qui en rendent l'exécution beaucoup plus difficile et moins avantageuse qu'on ne serait tenté de le croire d'après la description donnée.

D'abord l'oxyde manganoux précipité par le lait de chaux est tellement volumineux qu'il occupe une forte partie de la capacité des appareils, et malgré un repos prolongé il ne se tasse pas suffisamment pour qu'on puisse décanter la solution de chlorure de calcium autant que cela serait désirable. Ensuite la peroxydation de l'oxyde manganoux par un courant d'air est loin de se faire avec une grande facilité. Il faut pour cela un temps très-prolongé, et loin d'obtenir fréquemment un oxyde de manganèse titrant 59 p.  $\frac{0}{0}$   $MnO_2$ , c'est un cas extrêmement rare et qu'il est presque impossible d'atteindre dans la pratique industrielle.

Le peroxyde de manganèse artificiel étant très-rapidement attaqué par l'acide hydrochlorique et le dégagement du chlore, très-abondant au début, la matière dans les appareils se boursoufle facilement et menace de déborder. On ne peut donc mettre dans ces appareils les proportions de peroxyde de manganèse artificiel et d'acide chlorhydrique égales à celles employées dans les circonstances ordinaires de fabrication. Enfin, si l'on ne vide pas les appareils, le manganèse se trouve au bout de quelque temps tellement souillé d'impuretés insolubles provenant du lait de chaux (impuretés impossibles à éviter), qu'il faut nécessairement en débarrasser les appareils et renouveler intégralement le manganèse.

Du reste, en vertu du principe d'économie manufacturière, qu'il faut faire rendre aux appareils et machines le plus qu'ils peuvent fournir et les faire fonctionner aussi souvent que possible, la régénération du manganèse dans les appareils même à chlore est bien certainement plutôt un grand inconvénient qu'un avantage.

Si donc l'on voulait pratiquer la régénération du peroxyde de manganèse par l'oxydation de l'hydrate d'oxyde manganoux au contact de l'air (réaction parfaitement connue depuis un grand nombre d'années), nous croyons qu'il serait préférable d'opérer de la manière suivante :

Le résidu liquide des appareils à dégagement de chlore est écoulé après chaque opération, comme cela se pratique actuellement, dans un grand bassin. Là on sature l'excès d'acide par un peu de lait de chaux; on y laisse déposer les impuretés insolubles et on décante ensuite la solution claire de chlorure de manganèse dans un second bassin beaucoup plus grand. On y précipite l'oxyde manganoux par l'addition d'une quantité très-exacte d'un bon lait de chaux, en évitant soigneusement un excès de ce dernier.

On facilite beaucoup cette réaction en faisant usage d'un lait de chaux très-délayé et tout à fait exempt de gravois. Après avoir laissé déposer l'hydrate d'oxyde manganoux pendant 24 heures, on décante avec soin la solution de chlorure de calcium. On lave le précipité en remplissant une seconde fois le bassin d'eau, en laissant déposer de nouveau et décantant.

Le précipité d'hydrate d'oxyde manganoux à l'état crémeux est alors introduit dans un appareil quelconque, pourvu qu'il remplisse la condition de présenter l'oxyde manganoux en larges surfaces très-fréquemment renouvelé à un courant d'air abondant. On fait fonctionner l'appareil jusqu'à ce que l'oxyde de manganèse peroxydé ne gagne plus en richesse et n'absorbe plus d'oxygène.

Le manganèse peroxydé sortant de l'appareil est jeté sur filtres, où on le laisse drainer le plus possible pour en diminuer le volume. C'est dans cet état qu'il est ensuite transporté dans les appareils à chlore pour y être soumis à la réaction de l'acide hydrochlorique.

Il sera utile d'adopter pour ces appareils une disposition telle, que le dégagement du chlore règle lui-même l'attaque du peroxyde de manganèse artificiel par l'acide chlorhydrique et la rende uniforme et régulière. L'ancien briquet à hydrogène et à mousse de platine offre l'exemple d'une disposition de ce genre.

E. K.

**Sur le dosage, par voie humide, des quantités de brai et de goudron contenues dans les agglomérés de menus de houille,**  
par M. GUÉRARD-DESLAURIERS, à Caen (1).

L'industrie des agglomérés a pris dans ces dernières années un très-grand développement : il en est résulté dans le prix des brais et des

(1) *Bulletin de la Soc. d'encouragement*, oct. 1867, p. 637. — Nous ne don-



goudrons une augmentation très-notable; le fabricant a donc dû chercher quelque moyen pratique de reconnaître rapidement la valeur de ces substances au point de vue de leur pouvoir agglomérant. D'autre part, il est utile qu'il puisse à un moment quelconque de sa fabrication reconnaître si les mélanges de menus de houille et de brai sont parfaitement homogènes, ce qui est évidemment une condition indispensable de bonne réussite.

L'auteur propose les moyens suivants pour arriver à ce double résultat. Il a comparé tout d'abord au point de vue de la puissance agglomérante les trois produits employés dans cette industrie, à savoir les brais secs, les brais gras, le goudron : ces produits n'ont de valeur qu'en raison des substances liquides ou facilement fusibles qu'ils renferment (benzine, naphthaline, acide phénique, etc.) ; toutes ces substances, étant solubles dans le sulfure de carbone, peuvent, au moyen de cet agent, être aisément titrées dans leur valeur comparative. L'auteur a ainsi établi que 100 parties en poids de brai sec renferment 57,5 de parties solubles et agglomérantes; brai gras, 73,0; goudron séparé de ses eaux ammoniacales, 76,2.

La nature du brai employé ayant été établie, il est facile de s'assurer pendant sa fabrication si le malaxeur marche régulièrement et si, par conséquent, le mélange des substances est parfaitement homogène : il suffit de peser un poids donné de ce mélange, et de l'épuiser par le sulfure de carbone, la différence de poids indiquera la proportion de parties solubles enlevées par ce dissolvant.

Si la nature de l'agglomérant n'est pas connue, comme dans le cas, par exemple, où l'on a à analyser des briquettes provenant d'une fabrique étrangère, le problème consiste à établir si cet agglomérant est du goudron, du brai gras, du brai sec, ou un mélange de ces substances. Il faudra alors opérer de la manière suivante. Les échantillons à analyser sont épuisés par le sulfure de carbone, et la quantité d'agglomérant est établie par la différence de poids avant et après ce traitement. Puis on évapore avec précaution le sulfure de carbone, qui laisse l'agglomérant comme résidu; s'il renferme du goudron, et par conséquent des huiles volatiles à une basse température, il perdra de son poids si on le chauffe aux environs de 180-200° : la présence ou l'absence du goudron ayant été constatée, on chauffe de nouveau, cette fois à une température supérieure, soit jusqu'à 300° ; puis on pèse de

nous qu'un extrait très-sommaire du mémoire de l'auteur : nous renvoyons au *Bullet. de la Soc. d'encouragement* le lecteur désireux d'avoir de plus amples détails.

nouveau, et s'il y a une perte de poids, elle est due à la volatilisation des huiles lourdes qui accuseront la présence du brai gras.

**Sur la préparation des acides gras et des savons, au moyen des eaux grasses provenant des ateliers de teinture, de foulage, etc.,**

par M. H. VOLH (1).

L'emploi des acides gras et des savons dans la fabrication des draps, des indiennes, des soieries, etc., a pris une extension si considérable que l'extraction des acides gras des eaux qui s'écoulent de ces ateliers est devenue l'objet d'une industrie rémunératrice en même temps qu'un besoin au point de vue de la salubrité publique.

Il y a cinquante ans déjà on se préoccupait de cette question ; le procédé que l'on employait à cette époque consistait à précipiter les acides gras au moyen d'un acide et à faciliter la séparation du précipité par l'application de la chaleur. Ce moyen laisse beaucoup à désirer, sous tous les rapports : les émanations auxquelles il donne lieu ont été reconnues si nuisibles qu'en France, notamment, il est absolument interdit.

L'auteur présente une note détaillée sur son procédé : nous en extrayons les faits principaux.

Les eaux savonneuses sont précipitées avec une solution de chlorure de calcium, tant qu'il s'y forme des grumeaux : le savon de chaux est recueilli, lavé et comprimé, puis décomposé à chaud par de l'acide chlorhydrique, exempt d'acide sulfurique. Cette décomposition est opérée dans des cuves fermées, dont la partie supérieure communique au moyen d'un tuyau de fonte avec une caisse en fer remplie de chaux ; les gaz provenant de cette opération sont obligés de traverser cette caisse où ils sont absorbés ; on évite ainsi toute émanation délétère.

Les acides gras précipités sont lavés à l'acide chlorhydrique et séparés par décantation des eaux mères, qui rentrent dans la fabrication.

Ils peuvent ainsi être utilisés soit pour la fabrication des savons, soit dans l'industrie stéarique.

Les eaux qui renferment des acides gras en émulsion sont traitées à feu nu par du sel marin, ou simplement chauffées dans des cuves fermées au moyen d'un serpentín de vapeur.

Pour décolorer les produits ainsi obtenus, et les priver de l'odeur désagréable qu'ils possèdent presque toujours, on les traite à chaud

(1) Dingler's Polytechn. Journ., t. CLXXXV, p. 465.

par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique : on effectue cette opération dans des cuves de bois, garnies de plomb, et munies d'un agitateur. Après un repos convenable, on soutire la liqueur verte provenant de la réduction du chromate et on soumet les acides gras, blancs et inodores à un lavage à l'eau.

Les eaux tenant de ces acides en suspension, peuvent être traitées par des carbures d'hydrogènes liquides, qui s'en emparent et les laissent ensuite comme résidu lorsqu'on les soumet à la distillation.

Pour séparer les acides solides de l'acide oléique, l'auteur soumet les produits obtenus comme il vient de l'indiquer à une basse température, 9° environ : le refroidissement doit être produit très-lentement, afin que ces acides solides se séparent en gros cristaux : ils resteraient autrement en suspension dans la masse, et ne pourraient que difficilement être recueillis. On les soumet ensuite à l'action de la presse : ils sont ainsi aptes à rentrer dans la fabrication des bougies.

Les corps gras provenant de la fabrication de la colle forte peuvent être traités d'une façon analogue.

Ces procédés peuvent être appliqués non-seulement aux eaux provenant des ateliers de foulage, de teinture, etc., mais à toutes les industries qui emploient des savons et même à l'économie domestique. Il donne un aperçu des sommes considérables qu'on pourrait ainsi recouvrer et des avantages multiples qu'on en retirerait.

**Procédé pour recouvrir le fer et l'acier de cuivre, sans pile,**  
par M. GRAEGER (1).

Les objets à cuivrer, bien nettoyés, sont recouverts au pinceau d'une solution de sel d'étain et immédiatement après d'une solution de sulfate de cuivre ammoniacal. La couche de cuivre adhère au fer et à l'acier d'une façon tellement intense qu'on peut frotter les objets ainsi préparés et les polir avec du blanc de Meudon, sans aucun inconvénient.

La solution de sel d'étain est préparée avec 1 p.  $\%$  de chlorure d'étain cristallisé, 2 p.  $\%$  d'eau et 2 p.  $\%$  d'acide chlorhydrique : la solution de cuivre avec 1 p.  $\%$  de sulfate de cuivre et 16 p.  $\%$  d'eau : on y ajoute la quantité d'ammoniaque nécessaire pour que le précipité qui se forme d'abord et se dissout ensuite devienne persistant.

M. Boettger a observé que le zinc et la tôle galvanisée se comportent

(1) Boettger's *Polyt. Notizblatt*, 1867, n° 17, et Dingler's *Polyt. Journ.*, t. CLXXXV, p. 479.

vis-à-vis de cette solution cuivrique comme le fer : la préparation au sel d'étain est inutile dans ce cas.

**Sur la fabrication du chlorure de chaux, par M. A. BOBIERRE (1).**

M. Bobierre, à la suite des communications précédentes sur le chlorure de chaux, publie les observations suivantes, faites dès l'année 1845.

1° Il y a de l'inconvénient à faire passer un excès de chlore sur le chlorure de chaux au maximum de saturation. Le titre du produit en est abaissé.

2° Il faut se tenir en garde contre l'élévation de température. Elle coïncide, pendant l'absorption du chlore, avec un déplacement notable de l'eau de l'hydrate de chaux.

3° M. Bobierre est porté à croire, comme M. Kolb, que le chlorure de chaux solide est une combinaison simple de chlore et d'hydrate de chaux qui se dédouble au contact de l'eau en chlorure et en hypochlorite.

4° En procédant aux essais chlorométriques, il avait remarqué que, lorsqu'on opère au soleil, il se dégage de l'oxygène et il se produit un composé oxygéné du chlore qui attaque l'indigo avant l'acide arsénieux.

## CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE.

**Le révélateur à la gélatine, par M. J. BROWN (2).**

M. J. Brown publie une formule de bain de fer à la gélatine qui, sans s'écarter considérablement de celles déjà connues, mérite cependant d'être citée. C'est le résultat d'une longue pratique plutôt que d'un travail théorique.

L'auteur emploie le sulfate double de fer et d'ammoniaque, l'acide nitrique pur dont la densité doit être 1,42, et la gélatine blanche qu'emploient les couturières pour empeser.

Voici, du reste, les proportions adoptées par M. Brown :

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| I. Acide nitrique | 30 <sup>cc</sup> . |
| Eau               | 30                 |
| Gélatine          | 5 <sup>gr</sup> .  |

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 803 (1867).

(2) *Humphrey's Journal*.

|                                                              |                     |
|--------------------------------------------------------------|---------------------|
| II. Solution de gélatine I.                                  | 3,5 <sup>cc</sup> . |
| Solution saturée de sulfate double<br>de fer et d'ammoniaque | 9 gouttes.          |
| Eau                                                          | 360 <sup>cc</sup> . |
| Alcool                                                       | 3,5                 |

Le mélange I doit rester en repos pendant quelques heures, agité seulement de temps en temps avec une baguette de verre. On l'emploie quand la gélatine est entièrement dissoute.

Ce bain, que nous n'avons pas encore essayé, est naturellement, selon M. Brown, supérieur à tout autre.

**Papier pour épreuves amplifiées, par M. DRUMMOND (1).**

L'auteur prend d'abord 500 grammes de lait condensé qu'il dissout dans 1500 grammes d'eau, il chauffe cette solution jusqu'à l'ébullition, et il ajoute goutte à goutte 30 grammes d'acide nitrique, en agitant de temps en temps.

Lorsque le sérum est bien formé et sans briser le caillot, il décante dans une capsule de porcelaine et laisse refroidir. Il filtre alors avec soin, et obtient une solution claire et brillante, n'ayant aucun aspect opalin. Il iodure alors comme suit :

|                      |                       |
|----------------------|-----------------------|
| Iodure de potassium  | 0,445 <sup>gr</sup> . |
| Bromure de potassium | 0,318                 |
| Sérum                | 31                    |

Après dissolution et filtration, cette solution est prête à être employée. Pour cela on en frotte la surface du papier avec un tampon en molleton de coton, et on suspend la feuille pour sécher à l'abri de la poussière.

On sensibilise sur un bain de nitrate d'argent à 6 0/0 additionné de quelques gouttes d'acide acétique pour préserver les blancs.

La solution sensibilisatrice peut également être étendue sur le papier à l'aide d'un tampon de coton.

*Bain révélateur.*

|                    |                      |
|--------------------|----------------------|
| Acide pyrogallique | 3 <sup>gr</sup> . 15 |
| Acide acétique     | 125 <sup>cc</sup> .  |
| Eau                | 62 <sup>cc</sup> .   |

*Bain fixateur.*

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| Hyposulfite de soude   | 90 <sup>gr</sup> . |
| Carbonate d'ammoniaque | 15                 |
| Eau                    | 750                |

(1) *Moniteur de la photographie*, 15 nov. 1867.

Il faut ajouter de temps en temps un peu de carbonate d'ammoniaque à ce bain qui tend à s'acidifier.

On peut augmenter la beauté de l'épreuve en ajoutant au bain révélateur une très-faible quantité de citrate de soude.

**Nouveau bain de virage, par M. KALLENBECK (1).**

|     |                      |                    |
|-----|----------------------|--------------------|
|     | Percyanure d'or      | 0,90               |
| I.  | Eau                  | 450 <sup>gr.</sup> |
| II. | Eau                  | 450 <sup>gr.</sup> |
|     | Phosphate de soude   | 1,50               |
|     | Bicarbonate de soude | 90                 |

*Procédés opératoires.*

Laver les épreuves à deux eaux en les laissant séjourner trois nuits au plus dans chaque bain, les placer ensuite dans le bain de virage composé comme suit :

|             |                    |
|-------------|--------------------|
| Solution I. | 120 <sup>gr.</sup> |
| II.         | 120 <sup>gr.</sup> |
| Eau         | 600                |

Lorsque les épreuves sont arrivées à un ton pourpre brillant, on les passe dans un bain d'eau où elles demeurent 3 minutes et on les passe dans le bain suivant :

|                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| Eau                  | 300 <sup>gr.</sup> |
| Hyposulfite de soude | 45                 |
| Bicarbonate de soude | 0,90               |

On termine comme d'habitude par un lavage soigneux.

**Collodion destiné aux vues d'intérieur (2).**

|                                                         |                     |
|---------------------------------------------------------|---------------------|
| Alcool                                                  | 330 <sup>gr.</sup>  |
| Ether                                                   | 150                 |
| Iodure de sodium                                        | 2,85                |
| — d'ammonium                                            | 2,85                |
| Bromure de sodium                                       | 2,85                |
| Chlorure de magnésium                                   | 2,85                |
| Coton 10 0/0 de plus que pour le collodion à portraits. |                     |
| Esprit de naphte pur,                                   | 15 gr. pour 480 gr. |

Une plaque préparée avec ce collodion peut sans inconvénient subir une exposition de 30 minutes. Il est bon de vernir le bord de la glace.

(1) *Moniteur de la photographie*, 15 nov. 1867.

(2) *Philadelphia Photographer*.

**Photographie au charbon, procédé de M. Wilson,  
par M. le doct. VOGEL (1).**

Nous avons souvent parlé de la photographie au charbon et de son progrès toujours croissant, nous allons en ce moment consacrer quelques lignes à l'étude de l'excellent procédé de M. Wilson, d'après M. le docteur Vogel, qui décrit son mode d'opération et donne d'utiles renseignements dont les photographes qui emploient ce procédé s'empresseront de profiter.

Le bain ne doit être ni trop chaud ni trop froid, la température la plus favorable paraît être celle de 20° Réaumur. Au-dessus, la gélatine serait dissoute.

*Sensibilisation des feuilles gélatinées.* — En moyenne, pour sensibiliser une feuille, on emploie 200 à 250 c. cubes de dissolution.

Il faut avoir soin d'éviter les bulles d'air formées par la gélatine et qui sont fort tenaces.

*Séchage des feuilles sensibilisées.* — Pour sécher les feuilles sensibilisées, on les suspend au moyen de pièces de bois et de ficelles tendues. Il faut que la température de la salle de séchage ne dépasse pas 20°, sans quoi l'inconvénient qui est à redouter dans les bains trop chauds se produirait et la gélatine serait liquéfiée. Quand les feuilles sont de grande dimension, il est bon de les étendre au sortir du bain sur une feuille de verre, on est ainsi moins exposé à les déchirer.

Les opérations de sensibilisation et de séchage doivent donc se faire dans un endroit frais et, cela va sans dire, à l'abri de la lumière du jour.

*Exposition.* — M. le doct. Vogel rend, dit-il, la mesure de temps nécessaire à l'exposition très-facile, par l'application d'un photomètre de son invention dont il annonce la description, mais qu'il ne décrit pas dans l'article que nous avons sous les yeux. Nous sommes donc sur ce point contraints de suivre, quant à présent, les anciens errements.

*Premier transport sur caoutchouc.* — On étend au pinceau la dissolution de caoutchouc sur le papier exposé, bien également et en prenant garde aux bulles. On enduit de même, très-également, une feuille de papier de Seibach. On fait sécher le tout, suspendu au moyen de crochets, puis, lorsque les feuilles sont parfaitement sèches, on applique les deux couches de caoutchouc l'une contre l'autre et on les presse au moyen de la main ou d'un plioir.

*Laminage.* — Le laminage s'opère à la presse à satiner, comme l'in-

(1) *Bulletin belge de la photographie.*

dique l'auteur du procédé; M. Vogel n'a apporté aucune modification à ce procédé.

*Développement.* — Le développement se fait dans une cuvette en fer-blanc, chauffée au moyen d'une lampe à alcool ou d'un bec de gaz, et l'on maintient l'eau à une température de 33° environ. Au bout de 10 à 15 minutes, on peut détacher le pigment coloré. L'épreuve est alors plongée dans la seconde cuvette. On peut déjà, en séparant les papiers, voir si l'épreuve est trop ou trop peu exposée; on agit en conséquence.

*Lavage.* — Quand toutes les épreuves sont dans la seconde cuvette, on vide la première de l'eau noire qu'elle contient, et on en met de la propre que l'on chauffe également à 33° pendant que le développement s'achève dans l'autre cuvette.

Quand les épreuves sont suffisamment développées, on les plonge dans l'eau propre de la première cuvette ou, si elles sont trop exposées, dans de l'eau froide; on peut alors retoucher les épreuves et se livrer sur elles à un travail véritablement artistique. A l'aide d'un pinceau très-doux, on complète en quelque sorte l'œuvre de la lumière et on imprime à l'épreuve un cachet vraiment personnel.

*Séchage.* — Se fait comme dans le procédé original.

*Deuxième transport.* — Le papier au caoutchouc ayant une teinte indispensable, il est nécessaire d'opérer un second transport. On étend la solution de gélatine au moyen d'une brosse : on peut en mettre plusieurs couches. Mais avant de passer le papier au laminoir, il faut le laisser convenablement sécher. Le meilleur moyen est de laisser sécher l'épreuve pendant une demi-heure après le satinage, puis de la plonger dans une solution d'alun (une partie d'alun pour 30 d'eau) pendant une ou deux minutes, laver rapidement et suspendre jusqu'à dessiccation. On étend la solution de transport sur les deux faces du papier. L'opération terminée, on essuie l'épreuve avec de la benzine, on la laisse sécher et on la monte. On peut alors satiner définitivement.

#### ERRATA DU NUMÉRO DE JANVIER.

Page 46, ligne 10 d'en bas : *Au lieu de* : soudé, — *Lisez* : iodé.

Page 79, ligne 17 : *Au lieu de* : fréquemment, — *Lisez* : on monte.

Page 80, ligne 10 : *Au lieu de* : avec, — *Lisez* : ou

Page 81, ligne 25 : *Au lieu de* : inflammable, — *Lisez* : ininflammable.

Id. ligne 31 : *Au lieu de* : la sauge, — *Lisez* : le sang.

Page 86, ligne 5 : *Au lieu de* : le chlorure, — *Lisez* : le chlorure sec.



## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 21 FÉVRIER 1868

Présidence de M. Clotz.

M. BERNARD, préparateur au Muséum d'histoire naturelle, et M. BYASSON, pharmacien en chef à l'hôpital du Midi, sont nommés membres résidents.

La Société reçoit de M. MAURIZIO GALLETTI deux brochures en italien, intitulées : *Modo semplice di espellere l'acido cloridrico dall'acido nitrico* et *Modificazione ai metodi di determinazioni volumetriche del rame e dello zinco*.

M. KUFFERSCHLAGER adresse une réclamation au sujet des modifications qu'il a apportées au dosage du fer par le procédé de M. Margueritte; ces modifications ne reproduisent pas, comme le pensaient MM. Debray et Le Blanc (séance du 6 décembre 1867), la teneur d'une communication faite antérieurement par M. Terreil.

M. GAL envoie une note sur l'action du chlorure de cyanogène sur le zinc-éthyle.

M. LECOQ DE BOISBAUDRAN adresse une note sur les dissolutions sursaturées.

M. LADENBURG rend compte de recherches qu'il a exécutées avec M. WICHELHAUS sur l'action du brome sur quelques éthers.

Il expose également des recherches, faites avec M. FRIEDEL, sur l'action du brome sur l'éther orthosilicique.

M. DEHÉRAIN fait hommage à la Société du 7<sup>e</sup> volume de l'*Annuaire scientifique*, publié sous sa direction; et du 2<sup>e</sup> volume des *Éléments de chimie* qu'il a publiés avec la collaboration de M. TISSANDIER.

M. DEHÉRAIN expose ensuite le résultat de ses recherches sur l'emploi des sels de potasse en agriculture.

M. BOURGOIN communique la suite de ses recherches électrolytiques; il rend compte de l'électrolyse de l'acide succinique et des succinates.

M. THIÉRCÉLIN entretient la Société de l'extraction de l'iode contenu à l'état d'iodates dans la salpêtre du Chili.

M. SCHUTZENBERGER communique des expériences relatives à la surfusion du soufre, expériences dans lesquelles il a obtenu du soufre cristallisé par fusion en octaèdres, tel qu'on le rencontre dans la nature.

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, par M. BERTHELOT.

#### III<sup>e</sup> PARTIE. — CORPS AZOTÉS (1).

J'ai étudié l'application de la méthode aux classes suivantes de corps azotés :

1<sup>re</sup> Alcalis ; 2<sup>es</sup> amides ; 3<sup>e</sup> composés cyaniques ; 4<sup>e</sup> corps azotés complexes, tels que l'indigotine et l'albumine, lesquels peuvent d'ailleurs être assimilés aux amides.

Dans tous les cas, l'ammoniaque est régénérée, tandis qu'il se forme des carbures d'hydrogène.

Je n'ai pas jugé nécessaire d'expérimenter sur les autres corps azotés, c'est-à-dire sur les corps qui dérivent de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux, non plus que sur les corps obtenus dans la réaction de l'acide nitreux sur les alcalis et les amides ; je n'ai pas cru ces expériences nécessaires, parce que l'acide iodhydrique commence par changer tous ces corps soit en alcalis, soit en composés exempts d'azote, sur lesquels son action ultérieure s'exercerait suivant les modes généraux décrits dans mon travail.

On voit que la méthode conserve à l'égard des corps azotés le même caractère de généralité que j'ai démontré à l'égard des corps oxygénés, chlorurés, etc. Entrons dans le détail.

#### I. Alcalis.

J'ai étudié la réduction de la méthylamine, de l'éthylamine, de l'aniline, de la toluidine, de la méthylaniline, de l'éthylaniline, de l'amylaniline. J'ai constaté d'ailleurs, par des essais préalables, que

(1) Voir *Bulletin de la Soc. chim.*, t. 12, p. 2 et 51 (1888).

l'ammoniaque, ou plus exactement l'iodhydrate d'ammoniaque, n'est pas attaquée sensiblement par l'acide iodhydrique à 280°.

#### 1. Méthylamine : $C^2H^3Az$ .

On a chauffé à 275°, dans un tube scellé, 1 centimètre cube d'une solution concentrée de chlorhydrate de méthylamine avec 5 centimètres cubes (10 grammes) d'une solution saturée à froid d'acide iodhydrique. Le tube avait été rempli à l'avance d'acide carbonique. Après refroidissement le tube a fourni 150 cent. cubes de gaz (privé d'acide carbonique). Ce gaz ne cédait rien au brome, à l'acide sulfurique, au chlorure cuivreux, etc. D'après l'analyse eudiométrique, ce gaz a été trouvé composé sur 100 volumes de

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| Formène, $C^3H^4$ | 76        |
| Hydrogène, $H^2$  | 24        |
|                   | <hr/> 100 |

Il n'y avait pas d'azote.

On a contrôlé cette composition, en traitant une portion du gaz primitif par l'alcool absolu. Ce liquide a dissous un volume de gaz inférieur à la moitié de son propre volume, et ledit gaz, dégagé par ébullition, a fourni la composition exacte du formène,  $C^3H^4$ .

D'autre part, on a examiné le contenu liquide du tube : on a trouvé de l'ammoniaque, sans mélange d'alcali carboné ou d'une autre substance organique.

D'après ces faits, la méthylamine est dédoublée par l'acide iodhydrique en formène et ammoniaque, à l'aide d'une simple fixation d'hydrogène :



Le volume du gaz des marais obtenu indique une réaction totale.

#### 2. Ethylamine : $C^4H^7Az$ .

On a chauffé à 275°, dans un tube scellé, 1 centimètre cube d'une solution très-concentrée de chlorhydrate d'éthylamine avec 5 centimètres cubes d'acide iodhydrique saturé à froid.

On a obtenu 120 centimètres cubes environ d'un gaz qui ne cédait rien au brome, à l'acide sulfurique, au chlorure cuivreux, etc. D'après l'analyse eudiométrique, ce gaz renfermait sur 100 parties :

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| Hydruce d'éthylène, $C^4H^6$ | 89        |
| Hydrogène, $H^2$             | 11        |
|                              | <hr/> 100 |

Il était exempt d'azote.

On a extrait l'hydrure d'éthylène à l'état pur, au moyen de l'alcool absolu; puis on a déterminé la solubilité de ce gaz dans l'alcool absolu, lequel en dissout 1 volume et demi, et on a vérifié surtout la composition eudiométrique du même gaz.

D'autre part le liquide contenu dans le tube renfermait de l'ammoniaque, exempté de toute substance carbonée.

Ainsi l'éthylamine est décomposée par l'acide iodhydrique en hydrure d'éthylène et ammoniaque :



### 3. Aniline : $C^{12}H^7Az$ .

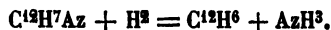
On s'est attaché surtout à la réaction d'une quantité modérée d'hydracide, afin de régénérer la benzine. — A cet effet, 0<sup>sr</sup>,500 d'aniline ont été chauffés avec 10 grammes d'une solution saturée à froid d'acide iodhydrique.

Il s'est formé un carbure liquide, une matière charbonneuse et un très-petit volume de gaz.

La liqueur renferme de l'iode libre et de l'ammoniaque.

Le carbure d'hydrogène liquide, réuni de plusieurs tubes, a été reconnu pour de la benzine pure ou sensiblement. On s'en est assuré par les épreuves ordinaires (point d'ébullition, action de l'acide sulfurique concentré, du brome, de l'acide nitrique fumant, — transformation successive en nitrobenzine, aniline, matière colorante bleue).

L'aniline est donc dédoublée en benzine et ammoniaque par l'acide iodhydrique, dans les circonstances décrites plus haut :



C'est une transformation semblable à celles de la méthylamine et de l'éthylamine.

On ne saurait douter que l'action d'un excès d'hydracide ne transformât l'aniline en hydrure d'heptylène, puisque la benzine subit cette transformation. Nous allons d'ailleurs établir directement la métamorphose analogue pour la toluidine.

### 4. Toluidine : $C^{14}H^9Az$ ou $C^{14}H^6(AzH^3)$ .

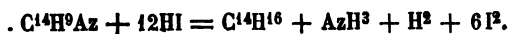
La toluidine cristallisée a été chauffée à 275° avec 80 fois son poids d'acide iodhydrique. On a obtenu, d'une part, un carbure liquide, offrant les réactions, le point d'ébullition et la composition de l'hydrure d'heptylène,  $C^{14}H^{16}$ , et, d'autre part, de l'ammoniaque.

Le gaz, dégagé en proportion assez peu considérable, était de l'hydrogène pur (sauf une trace de vapeur d'hydrure d'heptylène).

Le poids de l'iode mis à nu représentait environ 12 équivalents pour 1 équivalent de toluidine.

L'absence d'azote libre dans cette réaction prouve que l'ammoniaque n'est pas attaquée par l'acide iodhydrique ioduré; ce que vérifient les autres expériences faites sur les corps azotés.

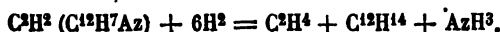
D'après ces faits, la décomposition de la toluidine répond à l'équation suivante, trouvée par expérience :



On voit que la molécule méthylrique, fixée sur la benzine pour former le toluène, ne se sépare ni dans la réaction de l'hydracide sur le carbure, ni dans la réaction du même hydracide sur l'alcali dérivé du carbure. Les alcalis secondaires, métamériques avec ceux qui dérivent directement des carbures, se comportent tous autrement, comme on va le montrer.

##### 5. Méthylaniline, $C^{14}H^9Az$ ou $C^2H^2(C^{12}H^7Az)$ .

La méthylaniline, chauffée avec 80 parties d'acide iodhydrique, s'est dédoublée en ammoniaque, formène et hydrure d'hexylène :



En même temps il s'est dégagé un assez grand volume de gaz.

L'hydrure d'hexylène a été isolé et analysé par les méthodes déjà décrites (p. 17 et 18).

Le formène a été isolé en nature par l'alcool absolu, par une méthode également décrite (p. 18). Cette opération n'a pas été sans difficulté, attendu le mélange du formène avec 4 volumes d'hydrogène libre. Cependant on a réussi à isoler à l'état de pureté le formène, en opérant sur des volumes de gaz et d'alcool convenablement proportionnés. Ensuite, on a analysé le formène libre.

La production du formène libre distingue de la manière la plus nette la méthylaniline de l'alcali métamère, la toluidine.

##### 6. Éthylaniline : $C^{16}H^{11}Az$ ou $C^4H^4(C^{12}H^7Az)$ .

L'éthylaniline, chauffée avec 80 parties d'hydracide à 275°, est dédoublée en ammoniaque, hydrure d'éthylène et hydrure d'hexylène :



Le volume du gaz dégagé était considérable. C'était un mélange d'hydrogène libre, en grande quantité, et d'hydrure d'éthylène : on a

isolé en nature ce dernier gaz, au moyen de l'alcool absolu, puis on l'a analysé.

7. *Amylaniline* :  $C^{23}H^{17}Az$  ou  $C^{10}H^{10}(C^{13}H^7Az)$ .

L'amydaniline se dédouble, dans les mêmes conditions, en ammoniac, hydrure d'amyène et hydrure d'hexylène :



Le volume des gaz produits était moins considérable qu'avec les alcalis précédents : c'était de l'hydrogène, chargé de vapeur d'hydrure d'amyène.

La méthylaniline, l'éthylaniline et l'amydaniline employées dans mes expériences, m'avaient été données par MM. Poirrier et Chappat. Le dernier alcali était mélangé avec des matières étrangères; mais les deux autres, le premier surtout, étaient fort purs.

Il résulte de ces expériences que l'acide iodhydrique dédouble régulièrement les alcalis organiques, en reproduisant l'ammoniac et les carbures d'hydrogène correspondants aux alcools générateurs.

Ainsi la méthylamine,  $C^2H^5Az$ , alcali dérivé d'un seul alcool, reproduit le formène,  $C^2H^4$ , carbure générateur de l'alcool méthylique. De même, l'éthylamine,  $C^4H^7Az$ , dérivée de l'alcool ordinaire,  $C^4H^{10}O$ , reproduit l'hydrure d'éthylène,  $C^4H^6$ . On ne saurait douter qu'il en soit de même des alcalis analogues, dans toute la série grasse.

La même relation se vérifie dans la série aromatique, mais avec des phénomènes plus variés, qui tiennent à la constitution des corps de cette série. Si l'on ménage convenablement la proportion de l'acide iodhydrique, on reproduit le carbure benzénique qui a engendré l'alcali. Par exemple, l'aniline,  $C^{12}H^7Az$ , reproduit la benzine,  $C^{12}H^6$ , en vertu d'une transformation toute semblable à celle de la méthylamine,  $C^2H^5Az$ , en formène,  $C^2H^4$ .

Mais si l'action hydrogénante est poussée à l'extrême, on obtient, au lieu du carbure benzénique normal, le carbure saturé d'hydrogène qui lui correspond. C'est ainsi qu'en présence d'un excès d'hydracide, la toluidine,  $C^{14}H^9Az$ , reproduit, au lieu du toluène,  $C^{14}H^8$ , l'hydrure d'heptylène,  $C^{14}H^{14}$ , carbure saturé renfermant le même nombre d'équivalents de carbone. Ce résultat pouvait être prévu, puisque le toluène libre, traité par l'acide iodhydrique, dans les mêmes conditions, se change en hydrure d'heptylène.

Ainsi se comportent les alcalis primaires, c'est-à-dire dérivés d'un seul alcool.

Il est facile de prévoir la réaction qui doit être exercée sur un alcali dérivé de plusieurs alcools, c'est-à-dire sur un alcali secondaire, tertiaire ou de la quatrième espèce : un tel alcali devra reproduire, en même temps que l'ammoniaque, les divers carbures correspondant aux alcools générateurs. Dans les cas où ces carbures seront susceptibles d'être attaqués à leur tour par l'acide iodhydrique, il est évident que l'on obtiendra, suivant les proportions de l'hydracide, tantôt les carbures générateurs eux-mêmes, tantôt les produits de leur transformation ultérieure. Sous l'influence d'un grand excès d'hydracide, on obtiendra uniquement des carbures forméniques.

Ainsi, par exemple, la méthylaniline, alcali dérivé de deux alcools distincts, savoir : le phénol,  $C^6H^4O^2$ , et l'alcool méthylique,  $C^2H^4O^2$ , reproduit, sous l'influence d'un excès d'hydracide, deux carbures correspondants, savoir : le formène,  $C^2H^4$ , et l'hydrure d'hexylène,  $C^6H^{14}$ .

La constitution des alcalis secondaires, et plus généralement celle des alcalis organiques des diverses classes, peut donc être établie par la nouvelle méthode. Cette méthode est d'autant plus précieuse qu'elle opère uniquement par hydrogénation, sans donner lieu à ces réactions et complications secondaires qui rendent si incertain l'emploi des méthodes d'oxydation. En raison de cette circonstance, la nouvelle méthode me paraît appelée à rendre les plus grands services dans l'étude des alcalis organiques, soit artificiels, soit naturels.

## II. AMIDES.

L'application de cette méthode au dédoublement des amides se présente d'elle-même. J'en ai établi l'efficacité par deux expériences, l'une sur un amide normal, l'autre sur un nitrile.

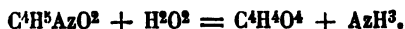
### 1. Acétamide : $C^4H^5AzO^2$ .

0<sup>gr</sup>.500 d'acétamide ont été chauffés dans un tube avec 10 grammes d'une solution saturée à froid d'acide iodhydrique. On a obtenu 110<sup>cc</sup> de gaz environ. Ce gaz était formé, d'après l'analyse, par un mélange de deux volumes d'hydrure d'éthylène et d'un volume d'hydrogène : l'hydrure d'éthylène a été isolé en nature. La liqueur renfermait de l'ammoniaque et une quantité notable d'acide acétique, échappé à la réaction.

La formation de l'hydrure d'éthylène et celle de l'ammoniaque répondent à l'équation suivante :



Mais cette réaction n'est pas directe; elle est précédée par la transformation bien connue de l'acétamide en acide acétique :



Et c'est sur l'acide acétique que s'exerce ensuite la réaction de l'hydracide, conformément à ce qui a été dit à la page 14 :



On trouve la preuve de ces assertions, dans la présence d'une certaine quantité d'acide acétique, échappé à la réaction parce que l'excès d'hydracide n'était pas suffisant pour maintenir la liqueur au degré de concentration qu'exige l'attaque de l'acide acétique.

D'après le poids de l'iode mis à nu (2<sup>gr</sup>,50), la proportion d'acétamide changé en hydrure d'éthylène dans cette expérience, était un peu supérieure au tiers du poids de l'amide, le reste étant demeuré à l'état d'acide acétique. Ce résultat a été confirmé par la mesure du volume de l'hydrure d'éthylène obtenu.

En augmentant la proportion d'acide iodhydrique, on ne saurait douter qu'on arrivât à une réduction totale. Mais j'ai cru devoir citer l'expérience actuelle, comme plus instructive, parce qu'elle montre les phases successives de la transformation.

## 2. Propionitrile: $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az}$ .

J'ai opéré sur le propionitrile, c'est-à-dire sur l'éther cyanhydrique. 0<sup>gr</sup>,500 de ce composé ont été chauffés avec 10 grammes d'hydracide; on a obtenu 120 cent. cubes de gaz environ, avec mise en liberté de 4 grammes d'iode.

Le gaz était formé par un mélange de 5 volumes d'hydrure de propylène,  $\text{C}^6\text{H}^8$ , et d'un volume d'hydrogène.

L'hydrure de propylène a été isolé en nature par l'action de l'alcool, et analysé séparément.

La liqueur renfermait de l'ammoniaque et de l'acide propionique.

La formation de l'hydrure de propylène et de l'ammoniaque répond à l'équation suivante :



Cette formation est précédée par celle de l'acide propionique, conformément à une réaction connue de l'éther cyanhydrique :



puis cet acide se change en hydrure de propylène :





Une partie de l'acide propionique a échappé à la réaction, parce que l'excès d'hydracide était insuffisant.

D'après le poids d'iode mis en liberté, la moitié de l'éther cyanhydrique avait éprouvé une transformation complète; l'autre moitié s'étant arrêtée à l'état d'acide propionique. Le volume de l'hydrure de propylène obtenu confirmait cette relation.

### III. COMPOSÉS CYANIQUES.

On sait que les composés cyaniques peuvent être envisagés comme des amides; je viens d'appliquer ce point de vue à l'éther cyanhydrique. Cependant j'ai jugé utile de faire quelques expériences sur l'application de la méthode aux composés cyaniques proprement dits, et spécialement sur les premiers termes de la série: acide cyanhydrique et cyanogène. La simplicité de ces premiers termes et leur étroite parenté avec les composés minéraux donnaient à ces essais un intérêt tout particulier.

#### 1. Cyanogène: $C^4Az^2$ .

J'ai opéré dans deux conditions différentes, avec le cyanogène et le gaz iodhydrique secs, et avec l'hydracide dissous.

1° *Hydracide dissous.* — Dans une grande ampoule j'ai introduit 4 à 5 centimètres cubes d'une solution saturée à froid d'acide iodhydrique; j'ai scellé l'ampoule et je l'ai fait glisser dans un tube de verre vert épais et fermé par un bout; j'ai étranglé en forme d'entonnoir l'extrémité ouverte de ce tube; j'ai rempli le tube de cyanogène gazeux, par déplacement; je l'ai scellé à la lampe et je l'ai chauffé ensuite à  $280^\circ$ , dans le plus bref délai possible. Plusieurs tubes semblables avaient été disposés. Au bout de quelques heures de chauffe, j'ai retiré les tubes et après refroidissement je les ai ouverts sur l'eau; j'ai recueilli les gaz renfermés dans les tubes et je les ai traités par la potasse pour dissoudre les gaz acides.

J'ai constaté que l'eau contenait de l'ammoniaque; puis j'ai procédé à l'analyse des gaz.

Après avoir constaté qu'ils ne contenaient aucune portion absorbable par le brome ou par l'acide sulfurique concentré, mais qu'ils renfermaient un peu d'oxyde de carbone (absorbable par le chlorure cuivreux) et un gaz assez soluble dans l'alcool (hydrure d'éthylène), j'ai procédé à la séparation de ce dernier gaz.

A cet effet, une portion du gaz primitif a été agitée avec la moitié de

son volume d'alcool absolu, préalablement purgé d'air par l'ébullition. Après avoir agi sur le gaz, cet alcool a été décanté, puis porté à l'ébullition. Ces manipulations s'effectuent à l'abri du contact de l'air, à l'aide de la pipette à gaz mobile (*Annales de Chimie*, 4<sup>e</sup> sér., t. xii, p. 137).

Le gaz régénéré par l'ébullition, a été agité avec de l'acide sulfurique concentré, pour éliminer les vapeurs d'alcool, puis soumis à l'analyse eudiométrique. Un volume de ce gaz a fourni deux volumes d'acide carbonique, en absorbant trois volumes et demi d'oxygène : c'est donc de l'hydrure d'éthylène,  $C^4H^6$ .

On a confirmé cette détermination, en examinant la solubilité du gaz dans l'alcool absolu, lequel en dissout 1 vol.  $\frac{1}{2}$  : c'est la même solubilité que celle de l'hydrure d'éthylène préparé soit par la décomposition de l'éther iodhydrique, soit par l'électrolyse des acétates.

La formation de l'hydrure d'éthylène a été encore vérifiée par l'analyse eudiométrique du résidu gazeux non dissous par l'alcool, dans le traitement relaté plus haut. En effet, ce résidu offrait la composition suivante, d'après l'analyse eudiométrique :

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| Hydrure d'éthylène, $C^4H^6$ | 43    |
| Hydrogène                    | 45    |
| Oxyde de carbone             | 8     |
| Azote                        | 4     |
|                              | <hr/> |
|                              | 100   |

Le gaz fondamental est ici l'hydrure d'éthylène; car l'hydrogène résulte de la décomposition propre de l'hydracide; l'azote provient de l'air incomplètement déplacé, ou introduit pendant les manipulations; l'oxyde de carbone dérive d'une réaction secondaire peu importante, à savoir la transformation d'une faible partie de cyanogène sous l'influence de l'eau en acide oxalique, ultérieurement décomposable en oxyde de carbone, eau et acide carbonique. Mais la réaction principale est celle qui donne naissance à l'hydrure d'éthylène. En effet, ce gaz se rencontre dans le résidu gazeux non dissous par l'alcool, et il constitue aussi le gaz dissous par l'alcool.

Ainsi le cyanogène est décomposé par l'acide iodhydrique en hydrure d'éthylène et ammoniacque :



C'est là une réaction très-nette et très-importante, à cause du passage direct qu'elle établit entre l'azoture de carbone ou cyanogène et les carbures d'hydrogène. La synthèse totale de l'hydrure d'éthylène par les éléments en est la conséquence immédiate.

2° *Hydracide gazeux*. — Je décrirai cette expérience, malgré son résultat négatif, à cause du procédé employé et de la nature des produits.

La réaction exige 12 volumes de gaz iodhydrique pour 1 volume de cyanogène, et les gaz doivent être mêlés à l'abri de l'eau et du mercure et renfermés dans un tube scellé.

A cet effet, j'ai pris un tube de verre mince, de 8 centimètres cubes environ; je l'ai rempli de cyanogène par déplacement, et scellé à la lampe. Je l'ai placé dans un gros tube de verre, lequel n'a pas besoin d'être très-épais, et j'ai étranglé ce tube, de façon à obtenir une capacité de 100 à 120 centimètres cubes environ. Je l'ai rempli de gaz iodhydrique sec, par déplacement, et scellé à la lampe. J'ai brisé alors le tube intérieur qui renfermait le cyanogène, afin de mélanger les gaz, et j'ai chauffé le système au rouge sombre, sur une lampe à gaz, pendant une heure.

Au bout de ce temps, j'ai ouvert le tube sur une eau alcaline.

Le gaz a été trouvé constitué par de l'azote, mêlé avec un peu d'hydrogène. La surface intérieure du tube était tapissée par une couche de carbone, offrant l'aspect d'écailles brillantes et graphitoïdes.

Ainsi le cyanogène a été décomposé, dans cette circonstance, en ses éléments : carbone et azote. J'attribue ce mode de décomposition à la présence de l'iode. L'iode, en effet, chauffé vers le rouge avec les carbures d'hydrogène et autres matières organiques, détermine en général leur destruction totale, avec production d'un charbon brillant et métallique. Il détermine cette réaction à une température bien plus basse que celle à laquelle elle commencerait à se produire sans l'intervention de l'iode.

## 2. *Acide cyanhydrique* : $C^2H_{Az}$ .

J'ai opéré dans deux conditions distinctes, avec le gaz iodhydrique et avec cet hydracide dissous. Dans mes expériences j'ai substitué, d'ailleurs, à l'acide cyanhydrique, dont le maniement est pénible, le cyanure de potassium et le cyanure de mercure. Ce dernier est surtout précieux en raison de son grand état de pureté.

1° *Acide iodhydrique dissous et cyanure de potassium*. — Le gaz obtenu était formé par volumes sensiblement égaux d'oxyde de carbone et d'hydrogène.

L'hydrogène dérive de l'hydracide seul. Mais l'oxyde de carbone dérive de l'acide cyanhydrique. Il résulte de la décomposition préalable de l'acide cyanhydrique en acide formique et ammoniacque, décompo-

sition qui se produit dès la température ordinaire, sous l'influence des acides concentrés :



L'acide formique se détruit à son tour vers 200°, sous l'influence de l'acide minéral, en eau et en oxyde de carbone,

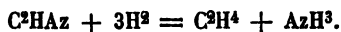


réaction qui a lieu bien avant la température où l'acide iodhydrique exerce sa puissante action réductrice.

En résumé, dans ce mode d'opérer, la réaction hydrogénante ne peut être exercée sur l'acide cyanhydrique, parce qu'il est détruit longtemps avant que la réduction puisse s'exercer. Il est donc indispensable d'exclure la présence de l'eau, c'est-à-dire d'opérer avec l'acide iodhydrique gazeux.

2° *Acide iodhydrique gazeux et cyanure de mercure.* — On renferme dans une très-petite ampoule scellée 50 à 60 milligrammes de cyanure de mercure, et on place l'ampoule au fond d'un gros tube de verre, de 100 à 120 cent. cubes, que l'on étrangle et que l'on remplit de gaz iodhydrique; on ferme alors ce tube à la lampe; puis on brise par agitation l'ampoule qui contient le cyanure de mercure.

A 280°, je n'ai pas obtenu de carbure d'hydrogène. J'ai alors répété l'expérience à la température du rouge sombre. J'ai obtenu cette fois du gaz des marais, dont j'ai constaté la nature par les épreuves eudiométriques, et en suivant la marche déjà signalée à diverses reprises :



Cependant une portion de ce carbure avait été détruite sous l'influence de l'iode, avec production d'un charbon brillant et graphitoïde. Mais, d'après le volume du gaz des marais obtenu, cette destruction n'avait porté que sur le tiers de l'acide cyanhydrique mis en expérience; les deux autres tiers ayant éprouvé la réaction indiquée dans l'équation.

C'est là une nouvelle synthèse du gaz des marais; car les cyanures peuvent être, comme on sait, formés directement par le concours simultané du carbone, du potassium et de l'azote libre.

C'est en même temps un procédé pour changer l'acide formique,  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ , en formène,  $\text{C}^2\text{H}^4$ . La réaction n'a pas lieu directement avec l'acide iodhydrique, parce que l'acide formique se décompose avant la température de la réaction. Mais il suffit de changer l'acide formique en nitrile, c'est-à-dire en acide cyanhydrique, pour rendre la réaction possible, ainsi qu'on vient de le prouver.

La transformation de l'acide cyanhydrique en formène et celle du cyanogène en hydrure d'éthylène établissent donc un lien nouveau entre les composés minéraux et les composés organiques.

Les mêmes transformations s'appliquent aux éthers cyanhydriques ou nitriles, comme je l'ai démontré, et il en résulte une méthode générale pour remonter de proche en proche et par degrés successifs l'échelle de la synthèse.

En effet, on vient de montrer que l'acide cyanhydrique,  $C^2HAz$ , produit le formène,  $C^2H^4$ ; or celui-ci engendre l'alcool méthylique,  $C^2H^4(H^2O^2)$ .

L'éther méthylcyanhydrique,  $C^2H^3(C^2HAz)$ , engendre, à son tour, l'acide acétique,  $C^4H^4O^4$ , et l'hydrure d'éthylène,  $C^4H^6$ ; et ce dernier, l'alcool ordinaire,  $C^4H^4(H^2O^2)$ .

La chaîne des réactions se prolonge toujours davantage, suivant les mêmes procédés. En effet, de l'alcool dérive l'éther cyanhydrique,  $C^4H^4(C^2HAz)$ , puis l'acide propionique,  $C^6H^6O^4$ , et l'hydrure de propylène  $C^6H^8$ . J'ai démontré par expérience toutes ces formations.

La même chaîne de réactions peut être indéfiniment reproduite.

#### IV. COMPOSÉS AZOTÉS COMPLEXES.

Pour vérifier toute l'étendue des applications de la méthode, je l'ai essayée sur les principes azotés les plus complexes. J'ai pris comme exemples l'*indigotine*, type des matières colorantes azotées, et l'*albumine*, type des principes immédiats qui caractérisent les animaux.

##### 1. Indigotine : $C^{16}H^8AzO^8$ .

J'ai opéré sur l'indigotine cristallisée, obtenue par sublimation. On sait que ce principe n'est pas dédoublé par les acides ordinaires. L'acide iodhydrique manifeste ici son efficacité ordinaire. En effet, l'indigotine, chauffée à  $275^\circ$  avec 80 fois son poids de la solution saturée à froid d'hydracide, s'est détruite entièrement, en se saturant d'hydrogène. Elle a fourni de l'ammoniaque et un liquide offrant les propriétés des carbures forméniques.

Par deux séries de distillations fractionnées, j'ai séparé ce liquide en deux carbures définis distincts, savoir : l'hydrure d'octylène et l'hydrure d'heptylène.

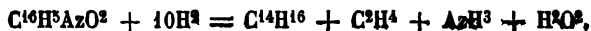
1° L'hydrure d'octylène,  $C^{16}H^{18}$ , est moins abondant que l'hydrure d'heptylène; il bout vers  $120^\circ$  et il offre les caractères ordinaires des carbures forméniques.

Ce carbure renferme la totalité du carbone de l'indigotine; sa formation répond à l'équation suivante :



Je regarde cette équation comme exprimant la réaction normale, tandis que la formation de l'hydrure d'heptylène répond à un dédoublement, provoqué sans doute par la haute température nécessaire pour l'exécution de l'expérience.

2° L'hydrure d'heptylène,  $C^{14}H^{16}$ , est le plus abondant; il bout entre 90° et 95°. Ce carbure offrait la composition normale; il n'était attaqué ni par le brome froid, ni par l'acide sulfurique fumant tiède, ni par l'acide nitrique fumant, ni par le mélange de ces deux acides. Sa formation répond à un dédoublement; elle est représentée par l'équation suivante :



Cette équation indique la formation de l'ammoniaque, laquelle a été constatée, et celle du gaz des marais. En effet, les tubes dégagent, au moment de leur ouverture, un très-grand volume de gaz. Ce gaz est formé par de l'hydrogène mêlé à une proportion très-notable de gaz des marais, comme l'analyse l'a démontré.

Pour ne rien omettre il est nécessaire de signaler la formation d'une très-petite quantité d'une substance visqueuse et noirâtre; cette substance répond, sans nul doute, à une condensation polymérique, analogue à celle qui développe une substance charbonneuse aux dépens de la benzine dans les circonstances définies plus haut (deuxième partie du travail, p. 24).

J'ai contrôlé les résultats des expériences précédentes en dosant dans un essai l'iode mis en liberté en même temps que les hydrures d'heptylène et d'octylène. 0<sup>gr</sup>,500 d'indigotine ont formé 230 centimètres cubes de gaz et 11 grammes d'iode.

Le poids de l'iode trouvé est voisin de 23 équivalents pour un équivalent d'indigotine,  $C^{16}H^5AzO^2$ ; ce chiffre représente la somme de l'hydrogène cédé à l'indigotine et de l'hydrogène libre. En déduisant du volume total du gaz les 80° de formène qu'il a été trouvé renfermer, il reste 150 centimètres cubes d'hydrogène. Or 3 équivalents d'hydrogène représentent 135 centimètres cubes, et 4 équival. 180 centimètres cubes; 150 centimètres cubes répondent à 3  $\frac{1}{3}$  équivalents. En retranchant ce chiffre des 23 équivalents qui répondent à l'iode libre, il reste 19  $\frac{2}{3}$  équivalents d'hydrogène cédés à l'indigotine.

La formation de l'hydrure d'heptylène,  $C_7H_{16}$ , répondrait à 20 équivalents d'hydrogène, d'après l'équation, et celle de l'hydrure d'octylène,  $C_8H_{18}$ , à 18 équivalents d'hydrogène.

On voit donc que le poids de l'hydrogène cédé à l'indigotine s'accorde avec la formation de l'hydrure d'heptylène comme produit principal, mêlé avec une certaine quantité d'hydrure d'octylène.

## 2. Albumine.

Désirant pousser jusqu'au bout les conséquences de la méthode, j'ai fait réagir l'albumine, c'est-à-dire un corps acide de l'ordre le plus compliqué, sur 80 fois son poids d'acide iodhydrique en solution saturée. Il s'est produit de l'ammoniaque, des carbures forméniques liquides, un peu d'hydrogène sulfuré, et un très-grand volume d'hydrogène. Une trace de matière charbonneuse et visqueuse s'est manifestée, comme avec l'indigotine.

Les carbures forméniques soumis à la distillation se sont comportés comme un mélange. Ils sont entrés en ébullition vers  $70^\circ$  et ont continué à passer jusqu'à une température très-élevée. Ces carbures multiples répondent sans aucun doute aux composants multiples de l'albumine et aux dédoublements que ces composants peuvent éprouver avant  $275^\circ$ . Leur étude offrirait beaucoup d'intérêt. Cependant, en raison de la complication de ce mélange, et pour ne pas trop m'écarter de l'ordre de recherches abordé dans le présent travail, je n'ai pas jugé opportun de l'examiner pour le moment. Il me suffit d'avoir reconnu que l'albumine, de même que tous les autres principes organiques, peut être saturée d'hydrogène et transformée en carbures forméniques, par la méthode universelle décrite dans ce mémoire.

## Sur saturation des solutions salines, par M. LECQ DE BOISBAUDRAN.

(Troisième note.)

Dans de précédentes communications (1), j'ai eu l'honneur d'exposer devant la Société les résultats de mes recherches sur les types cristallins que peuvent fournir successivement, à la température ordinaire, les solutions sursaturées des sulfates magnésiens (2), soit purs, soit mélangés entre eux.

Forcé d'interrompre mes expériences, j'avais laissé très-incomplète

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. viii, p. 3 et 65 (1867).]

(2) Sulfates de  $CuO$ ,  $FeO$ ,  $CrO$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$  et  $NiO$ .

l'étude des cristaux à 6 équivalents d'eau obtenus dans mes diverses solutions sursaturées, me promettant de les examiner de nouveau à la première occasion. Ce sont les résultats de cet examen qui font le sujet principal de cette note.

On connaît deux sortes de cristaux à 6 équivalents d'eau appartenant à la famille des sulfates magnésiens; ce sont :

- (A) 1° Le sulfate de nickel à base carrée.  
 (B)  $\left\{ \begin{array}{l} 2^\circ \quad \text{—} \quad \text{cobalt rhomboïdal oblique.} \\ 3^\circ \quad \text{—} \quad \text{magnésie} \quad \text{—} \end{array} \right.$

J'ai reconnu que les divers cristaux à 6 Aq que j'obtenais dans des dissolutions froides pouvaient se rapporter aux types (A) et (B).

Outre les trois sels précités, que j'ai pu reproduire à froid (10-25°), j'ai préparé à la même température :

Du sulfate de cuivre à 6 Aq quadratique.

|   |          |   |                    |
|---|----------|---|--------------------|
| — | zinc     | — | —                  |
| — | magnésie | — | —                  |
| — | nickel   | — | clinorhombique (1) |
| — | fer      | — | —                  |
| — | zinc     | — | —                  |

J'ai aussi obtenu ces deux types au moyen de mélanges de deux sulfates, tels que :

|                   |   |   |                                             |
|-------------------|---|---|---------------------------------------------|
| Sulfate de cuivre | 1 | } | qui peut fournir des cristaux quadratiques. |
| — zinc            | 1 |   |                                             |
| — cuivre          | 1 | } | — les deux types à 6 équiv. d'eau.          |
| — nickel          | 2 |   |                                             |
| — fer             | 2 | } | — des 6Aq. obliques.                        |
| — nickel          | 3 |   |                                             |

On voit qu'il existe un second cas d'isodimorphisme (2) dans la série cristalline qui nous occupe; en effet, les sulfates de nickel, zinc et magnésie cristallisent sous deux formes distinctes, tout en conservant 6 équivalents d'eau. Je crois cette observation nouvelle.

Pour un même sel pur, ces deux types à 6Aq sont incompatibles et il y en a toujours un qui détruit l'autre; dans les mélanges de deux

(1) Rammelsberg parle d'un sel qui doit se rapporter au sulfate de nickel à 6 équivalents d'eau, oblique, bien que ce savant ne paraisse pas en avoir connu le degré d'hydratation exact; voici ce qu'il en dit:

« D'après Mitscherlich, le sulfate de nickel cristallise vers 30° sous une forme clinorhombique qui est cependant différente de celle du sulfate de fer. C'est vraisemblablement un hydrate contenant moins d'eau, » *Handbuch der kryst. Chemie*, p. 101.

(2) Le cas déjà connu est celui des sulfates à 7Aq qui sont ortho- ou clinorhombiques.



sulfates, on peut souvent intervertir l'ordre de leurs stabilités relatives en faisant varier les proportions des sels constituants.

Afin de préciser les rapports qui existent entre les deux espèces de cristaux à 6Aq et les autres types précédemment étudiés, je vais examiner rapidement à ce point de vue chacun de nos six sulfates.

I. Le sulfate de cuivre ne m'a donné aucun indice de la formation du type 6Aq oblique.

Les cristaux à 6Aq quadratiques que j'ai obtenus sont détruits par le type clinorhombique 7Aq; ce sont donc les moins stables de tous ceux que le sulfate de cuivre m'a fournis.

II. Le sulfate de fer donne, au contact du sulfate de cobalt préparé à chaud (50° environ), des cristaux obliques semblables à ceux qui se forment à chaud dans les solutions des sulfates de nickel, zinc ou magnésie, ou à froid, dans les mêmes solutions, au contact de certains précipités. Le présent sel de fer se transforme avec une grande facilité en KR7Aq (1) ordinaires. La stabilité des 6Aq obliques est comprise entre celles des types 7AqOR et 7AqKR.

Je n'ai pu obtenir aucune trace de cristallisation en mettant en présence une solution concentrée de sulfate de fer et les octaèdres à base carrée fournis par les mélanges Cu—Zn ou Cu—Ni.

III. Lorsqu'on chauffe, près du liquide, un point de la paroi d'un tube contenant une solution sursaturée froide de sulfate de cobalt, il se forme des cristaux qui s'étendent dans la liqueur; ces cristaux sont identiques avec ceux que la même solution très-concentrée et froide produit au contact du sulfate de cuivre et d'autres sels ou des impuretés insolubles provenant d'un défaut de filtration. C'est encore le même sel qui se forme par l'évaporation à 20° d'une solution de sulfate de cobalt. L'analyse de ces cristaux m'a donné six équivalents d'eau.

La stabilité du sulfate de cobalt à 6Aq est comprise entre celle des types 7AqOR et 7AqKR, seulement elle est beaucoup plus grande que celle du sulfate de fer correspondant; en effet, une fois sec, le sulfate de cobalt à 6Aq peut se conserver longtemps à l'air; abandonné dans son eau mère, il ne tarde pas à se transformer en sel à 7AqKR.

Je n'ai pas réussi à préparer de sulfate de cobalt à 6Aq quadratique.

(1) Je fais pour abréger :

C = Cubique.

Q = Quadratique.

R = Rhomboédrique.

OR = Orthorhombique.

KR = Clinorhombique.

KK = Clinoédrique.

IV. Le sulfate de magnésie donne, dans les mêmes circonstances que le sulfate de cobalt, un sel à 6Aq oblique qui se conserve facilement lorsqu'on le laisse dans la solution qui lui a donné naissance, mais qu'il est très-difficile de dessécher sans lui faire perdre sa transparence. Comme stabilité, il vient se placer entre le type quadratique (voir ci-après) et le type KR7Aq.

Dans des solutions concentrées, j'ai réussi à observer la formation d'octaèdres carrés provoqués par l'introduction dans le liquide de petits cristaux quadratiques (préalablement préparés au moyen de mélanges de Cu-Ni ou Cu-Zn, afin d'éviter la présence du type OR qui empêche qu'on puisse se servir directement du sulfate de nickel ordinaire toutes les fois que la solution fournit le type OR plus facilement que le Q6Aq). On voit alors une couche polyédrique blanche et transparente se superposer à un noyau bleu ou vert. Dans de semblables conditions, le petit octaèdre ne tarde pas à se recouvrir de cristaux spontanés à 6Aq obliques. De tous les sulfates de magnésie obtenus, c'est le quadratique qui est le moins stable.

V. Avec le sulfate de zinc, les deux types à 6Aq sont faciles à obtenir tout en présentant une grande différence de stabilité.

Le sel qui se dépose à 40°-50° m'a toujours donné 6Aq à l'analyse (†); son action sur les solutions sursaturées de sulfate de cobalt ou de nickel, et l'action qu'exercent à leur tour les sels de cobalt et de nickel à 6Aq obliques sur la solution sursaturée de sulfate de zinc, s'accordent avec les données de l'analyse pour rapporter ce sel au même type 6Aq oblique. De même que les sels correspondants de cobalt, de magnésium et de nickel, le sulfate de zinc oblique à 6Aq se forme : soit par évaporation à chaud ; soit à froid au contact des impuretés ; soit par une dessiccation lente à 20° ; il ne se conserve bien que lorsqu'on le laisse dans son eau mère, cependant en opérant avec précaution, on peut le dessécher à l'air libre sans qu'il s'opacifie autrement qu'un peu à la surface. Sous le rapport de la stabilité, ce sel se place entre le type

(†) D'après M. T. Pierre (Pelouze et Fremy, 1864, t. III, p. 334), le sulfate de zinc formé à 45°-55° contiendrait 5 équivalents d'eau. Mes expériences me paraissent démontrer que le sel que j'ai obtenu, et qui me paraît être identique avec celui de M. T. Pierre, n'est point isomorphe avec le sulfate de zinc à 6Aq ; car celui-ci ne fait pas cesser la sursaturation d'une solution de sulfate de zinc sans concentrée pour fournir encore une cristallisation abondante lorsqu'on chauffe un point de la paroi du tube ou qu'on touche le liquide avec une trace de sel de cobalt oblique à 6Aq. Suivant M. Haidinger, le sulfate de zinc déposé au point au-dessus de 52° serait clinorhombique à 7Aq. Je ferai observer qu'à 53° le sulfate de zinc clinorhombique 7Aq, loin de pouvoir prendre naissance comme type stable, ne peut même pas être conservé après avoir été formé à des températures plus basses, car il s'opacifie rapidement par l'application d'une chaleur modérée.

quadratique (voir ci-après) et le type KR7Aq, lequel est plus stable, comme cela a lieu pour le sulfate de magnésie.

Pour obtenir le sulfate de zinc à base carrée, il faut en provoquer le dépôt au moyen de cristaux quadratiques bien exempts de type OR. Ce sel se transforme spontanément avec assez de facilité en 6Aq obliques; c'est donc le moins stable de ceux que produit le sulfate de zinc.

VI. Le sulfate de nickel quadratique à 6Aq est connu depuis longtemps; j'observerai seulement qu'à 25° il est détruit par le type 7AqOR, contrairement à ce qui est généralement admis (formation du type Q6Aq à 15°-20° et du type OR7Aq au-dessous de 15°).

Le sulfate de nickel à 6Aq oblique, une fois sec, peut se conserver longtemps à l'air libre; sa stabilité est comprise entre celles des types KR7Aq et Q6Aq; il se forme spontanément dans les mêmes circonstances que les sels correspondants de zinc, cobalt et magnésie; il naît avec la plus grande facilité sur les cristaux KR7Aq formés dans une solution concentrée de sulfate de nickel; son analyse m'a donné 6 équivalents d'eau.

Dans ma précédente note, j'avais attribué à l'influence du temps l'apparition, dans un mélange de sulfates de cuivre et de nickel, de deux cristallisations à 6Aq séparées par une période de cristallisation à 7AqKR; je supposais que les premiers et les derniers cristaux étaient identiques; j'ai pu répéter depuis cette expérience et j'ai reconnu qu'ils appartenaient: les premiers au type 6Aq oblique, les derniers au type 6Aq quadratique. J'ai du reste constaté qu'une faible variation de température suffisait pour intervertir, dans ce mélange Cu-Ni, l'ordre de stabilité des types KR7Aq et Q6Aq.

L'influence du temps sur la formation des types, quoique n'ayant pas dans le cas actuel le caractère spécial que je lui supposais (1), n'en est pas moins réelle; car elle se manifeste dans plusieurs cas, parmi lesquels je ne citerai que le suivant qui peut facilement induire en erreur lorsqu'il s'agit de déterminer la stabilité relative de deux types: c'est lorsque, des deux types introduits simultanément dans une liqueur le moins stable croît beaucoup plus vite que le plus stable; il arrive alors que, si l'on n'observe l'essai que pendant quelques minutes ou même souvent pendant quelques heures, on se croit en droit de conclure que le type qui a disparu, caché par une masse considérable d'autres cristaux, est conséquemment le moins stable. Si on abandonne l'essai à lui-même, on voit cependant, au bout de quelques

(1) Caractère bien évident en d'autres circonstances.

heures ou de plusieurs jours, les petits cristaux, d'abord éclipsés, grossissent lentement tandis que les autres se redissolvent. Ainsi, par exemple, lorsque dans une solution sursaturée de sulfate de nickel on introduit en même temps des cristaux quadratiques 6Aq et des cristaux obliques 6Aq, ces derniers croissent d'abord plus vite, et ce n'est qu'après un certain temps que les premiers reprennent le dessus et finissent même par détruire complètement les obliques.

Le même effet se produit dans une solution composée de : sulfate de zinc, 2, 5; sulfate de nickel, 1; si on touche en même temps le liquide avec les deux types à 6Aq, il se remplit aussitôt de cristaux obliques, mais, au bout de quelques semaines, les quadratiques finissent par se substituer entièrement aux obliques. Dans le même mélange, le type Q6Aq croît d'abord moins vite que le type KR7Aq, mais il le détruit au bout de quelque temps.

Lorsque, dans un mélange, on a amené, par l'emploi de proportions convenables des sels constituants, deux types cristallins à des degrés de stabilité presque égaux, il peut arriver qu'un faible changement de température intervertisse l'ordre des stabilités. Le type qui détruisait l'autre avant le changement de température se trouve détruit à son tour. En raison du peu de différence de stabilité des deux types, il faut un temps souvent considérable pour que tout le sel ait revêtu une forme unique. Il arrive fréquemment alors que, avant que cette transformation soit complète, le cours naturel des saisons amène un changement de température qui détermine l'inversion des stabilités. On voit de cette façon, dans un même tube, deux types incompatibles en lutte perpétuelle, l'un ou l'autre paraissant l'emporter suivant la saison.

Cet effet est très-frappant avec un mélange formé de sulfate de zinc, 2,5; de nickel, 1; lorsque la température est de 13° à 15° environ, le type Q6Aq détruit très-lentement le type KR7Aq; c'est l'inverse lorsque la liqueur est au-dessous de 10° environ.

Dans une de mes expériences sur le présent mélange, il a fallu deux mois pour que le type Q6Aq soit parvenu à constituer à peu près les 29/30 de la masse; la température moyenne de ces deux mois avait été de 13° à 15°; à ce moment il y eut un refroidissement de quelques degrés, et aussitôt le type KR7Aq, qui était réduit à une aussi faible masse, commença à s'accroître aux dépens du type Q. Lorsque cette inversion se produisit, la température était de 7° à 8° environ; elle se maintint ensuite pendant deux mois à une valeur moyenne d'à peu près 5°; au bout de ce temps, la masse des KR7Aq était devenue sensiblement égale à la masse des Q6Aq. La température ayant com-

mencé à remonter, il y eut une nouvelle inversion au profit du type Q6Aq.

Le nombre des types que j'ai étudiés jusqu'ici s'élevant à cinq, j'ai pu obtenir successivement, à froid, dans une même solution : quatre types dans le cas de plusieurs sels purs; cinq dans celui de quelques mélanges de deux sels. Les sels purs que j'ai ainsi préparés sous quatre formes distinctes sont (en suivant pour chaque solution l'ordre croissant des stabilités) :

|                                |                                |                               |                               |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| FeO, SO <sup>3</sup> , 5HO, KK | NiO, SO <sup>3</sup> , 7HO, KR | ZnO, SO <sup>3</sup> , 6HO, Q | MgO, SO <sup>3</sup> , 6HO, Q |
| » » 7HO, OR                    | » » 6HO, KR                    | » » 6HO, KR                   | » » 6HO, KR                   |
| » » 6HO, KR                    | » » 6HO, Q                     | » » 7HO, KR                   | » » 7HO, KR                   |
| » » 7HO, KR                    | » » 7HO, OR                    | » » 7HO, OR                   | » » 7HO, OR                   |

Parmi les mélanges de deux sulfates qui peuvent donner successivement les cinq types dans une même solution, il suffira de citer celui-ci : sulfate de cuivre, 1; de nickel, 2.

Nous avons vu que plusieurs de nos solutions cristallisaient souvent spontanément au contact des impuretés insolubles contenues dans le liquide. Les cristaux formés ainsi n'appartiennent pas toujours au type le plus stable (1).

Ceux de nos sulfates magnésiens qui présentent ce phénomène sont :

Le sulfate de cobalt qui donne des KR6Aq, tandis que le type le plus stable est KR7Aq. Ce dernier peut aussi se former spontanément et en particulier par le frottement d'une baguette de verre.

Le sulfate de nickel qui donne des KR6Aq, bien que deux autres types (Q et OR) soient plus stables.

Le sulfate de magnésie qui donne des KR6Aq, bien que deux autres types (KR7Aq et OR) soient plus stables.

Le sulfate de zinc qui donne des KR6Aq, bien que les types KR7Aq et OR soient plus stables.

Le mélange de sulfate de fer 2, de nickel 3, donne des KR6Aq malgré la plus grande stabilité des types OR et KR7Aq.

Le mélange de sulfate de cuivre 1, de nickel 2, donne des KR6Aq, tout en ayant quatre types plus stables. Pour ce mélange, il existe deux autres types qui peuvent se former spontanément, savoir : KK5Aq et KR7Aq le plus stable de tous; cependant c'est encore le type KR6Aq qui se forme le plus généralement.

(1) Ce fait doit être rapproché de la formation spontanée du sel à 7Aq, dans les solutions sursaturées de sulfate de soude (Loewel), de celle du nitre rhomboédrique dans les solutions sursaturées de ce sel, etc.

On voit que ce sont les types clinorhombiques et surtout celui à six équivalents d'eau qui manifestent la plus grande tendance à se former spontanément.

Le passage d'un type à l'autre est quelquefois accompagné d'effets assez curieux d'hydratations et de déshydratations successives; ainsi, pour ne citer qu'un exemple, lorsque du sulfate de cobalt à 7Aq, 6H est abandonné dans son eau mère, il naît généralement à sa surface des cristaux obliques à 6Aq qui l'absorbent peu à peu; le sel abandonne donc ainsi 1 équivalent d'eau. Au bout d'un temps plus ou moins long, naît à son tour le type KR7Aq qui détruit le KR6Aq en reprenant l'équivalent d'eau perdu pendant la première transformation.

## ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

### CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air,  
par M. THORPE (1).

Les données à l'égard de la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air au-dessus de la mer sont très-contradictoires. D'après Krüger, l'air de la mer Baltique ne renferme pas d'acide carbonique. Emmet et Dalton ont au contraire nettement établi que l'air de la Méditerranée renferme cet élément. Léwy, qui a examiné l'air de l'Océan, l'a trouvé plus riche en acide carbonique le jour que la nuit, et en même temps plus riche que l'air du continent. L'auteur a repris cette étude; il a examiné l'air de la mer d'Irlande et de l'Océan entre 34° nord et 3° sud. Les résultats diffèrent beaucoup de ceux de Léwy. La moyenne de 26 observations sur la mer d'Irlande lui ont donné pour 10,000 volumes d'air, 3 volumes, 082 d'acide carbonique, et la moyenne de 76 observations sur l'Océan atlantique 3 volumes sur 10,000; ainsi, moins que dans l'air, contrairement aux résultats obtenus par Léwy.

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2<sup>e</sup> sér., t. v, p. 152. — *Journal für praktische Chemie*, t. ci, p. 438 (1867), n° 15.

Les chiffres de l'auteur établissent que la quantité d'acide carbonique au-dessus de la mer éprouve moins de variations que sur terre, qu'elle est assez constante pour les différentes localités et les différentes époques de l'année. Sur mer, la quantité d'acide carbonique est de  $\frac{5.011}{12.000}$  le jour et de  $\frac{3.995}{12.000}$  la nuit, c'est-à-dire une différence très-faible et inverse de celle observée par MM. Boussingault et de Saussure sur terre. L'auteur s'est servi, pour doser l'acide carbonique, de la méthode de Pottenkofer, qui consiste à faire absorber ce gaz par une solution titrée de baryte.

Sur la présence de l'osone dans l'air, par M. SCHENCKEIN (1).

Le papier esocoscopique, comme on sait, n'est pas seulement influencé par l'osone, mais aussi par d'autres agents, notamment le chlore, la vapeur du brome et les vapeurs nitreuses. Comme la présence de ces dernières peut être très-fréquente dans l'air, il se peut que l'on attribue constamment à ces vapeurs la réaction indiquée par le papier ioduro-amidonné; quelques chimistes sont même allés à attribuer constamment à ces vapeurs la coloration bleue qu'éprouve le papier réactif. Un moyen facile de distinguer si la coloration est due à l'osone ou à des vapeurs nitreuses, est l'emploi de papier imprégné de protoxyde de thallium; ce papier brunît sous l'influence de l'osone, par suite de la formation du peroxyde de thallium, même lorsque le protoxyde s'est carbonaté. Seulement la coloration brune produite par l'osone ne se manifeste qu'après 18 à 24 heures dans un air qui bleuit en quelques minutes le papier ioduro-amidonné. La coloration brune pourrait tenir à la présence d'hydrogène sulfuré, quoique dans ce cas le papier iodé ne bleuirait pas; néanmoins pour s'en assurer on peut exposer en même temps à l'air un papier imprégné d'un sel de plomb. Quant au chlore ou au brome, on sait qu'ils n'existent jamais dans l'atmosphère à l'état de liberté; ce ne sont donc pas eux qui peuvent bleuir le papier.

L'auteur considère la présence de l'osone dans l'air comme aussi bien établie que celle de la vapeur d'eau. Il termine en s'étendant sur le rôle physiologique que peut jouer cet osone, et sur l'action destructive qu'il exerce sur les infusoires et autres animalcules en suspension dans l'air.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. LI, p. 821 (1867), n° 14.

## CHIMIE ANALYTIQUE.

**Recherches analytiques, par M. WOLCOTT GIBBS (1).**

I. *Sur une nouvelle méthode volumétrique d'une application générale.* — L'auteur généralise la méthode indiquée par H. Rose pour le dosage de l'acide nitrique, dans certains azotates, en précipitant le métal par l'hydrogène sulfuré et titrant l'acide mis en liberté. Tous les sels dont l'acide n'est pas volatil et dont le métal est précipitable facilement par l'hydrogène sulfuré, peuvent être analysés de la même manière. La précipitation doit être faite à l'ébullition; lorsqu'elle est complète, on filtre, on lave le précipité et on procède au titrage à l'aide d'une liqueur alcaline normale, en n'opérant que sur une portion déterminée de liquide filtré.

II. *Précipitation du cuivre par l'acide hypophosphoreux*, par M. R. Chauvenet. — M. Wurtz a fait voir que l'acide hypophosphoreux réagit à 70° sur les sels de cuivre, en produisant de l'hydruure de cuivre qui se décompose à l'ébullition en hydrogène et cuivre libre. L'auteur a appliqué cette réaction au dosage du cuivre. Celui-ci doit être à l'état de sulfate, et la liqueur légèrement acide. Si le cuivre est à l'état d'azotate, la précipitation n'est pas complète; en présence d'acide chlorhydrique ou de chlorure, il se forme du chlorure cuivreux; en outre, la solution ne doit pas être trop étendue, et il est bon de ne pas porter le liquide à l'ébullition. L'auteur ajoute à froid, à la solution cuivrique, de l'hypophosphite de magnésie, puis il porte la liqueur à 90° jusqu'à ce que tout le cuivre soit déposé, ce que l'on peut constater à l'aide de l'hydrogène sulfuré. On lave le cuivre par décantation, on le sèche et on le calcine dans un courant d'hydrogène; la présence de sulfate de fer n'empêche pas la réaction; s'il y a de l'arsenic ou de l'antimoine, il faut préalablement s'en débarrasser.

Dans l'analyse des minerais de cuivre, pour amener immédiatement le cuivre à l'état de sulfate, l'auteur recommande de chauffer lentement jusqu'au rouge le minerai pulvérisé avec 3 à 4 fois son poids d'un mélange à équivalents égaux de bisulfate de potasse et de salpêtre; on ajoute un peu d'acide sulfurique et l'on calcine de nouveau; la masse fondue se dissout facilement dans l'eau.

III. *Précipitation du cuivre et du nickel par les carbonates alcalins.* — D'après H. Rose, les carbonates alcalins précipitent le cuivre moins

(1) *Silliman's American Journal*, 2<sup>e</sup> sér., t. XLIV, p. 207. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 718.



complètement que les alcalis caustiques; ceci n'est pas toujours exact. Le cuivre est précipité complètement du sulfate, du nitrate ou du chlorure, lorsque la solution est assez étendue pour ne renfermer environ que 1 gramme de métal pour 1 litre; l'ébullition étant maintenue pendant une demi-heure, le précipité devient brun foncé, grenu et facile à laver; il ne faut pas employer un trop grand excès de carbonate. — Le nickel se trouve également bien précipité dans ces conditions; mais il n'en est pas de même du cobalt. Ce dernier peut être précipité complètement, en neutralisant la solution par du carbonate de soude, ajoutant de l'acétate de soude et un hypochlorite alcalin et faisant bouillir, en ayant soin que la liqueur soit alcaline; l'oxyde de cobalt qui se précipite peut être facilement lavé et réduit par l'hydrogène.

Le cobalt et le nickel peuvent être précipités de la solution concentrée neutre de leurs sulfates, nitrates ou chlorures par l'addition d'acide oxalique et d'un grand excès d'alcool fort; la précipitation est complète, seulement les sels alcalins et ammoniacaux l'empêchent; en outre le précipité est si divisé qu'il ne peut guère être calciné sans éprouver de perte. Il en est de même des oxydes de cuivre, de cadmium, de zinc, de manganèse, de magnésie et de mercure. Dans les quelques cas où cette méthode est applicable, le mieux serait probablement de doser l'acide oxalique dans le précipité par le permanganate de potasse.

IV. *Dosage du manganèse à l'état de pyrophosphate.* — Comme la magnésie, l'oxyde de manganèse peut être précipité à l'état de phosphate ammoniacal. Pour cela on ajoute un grand excès de phosphate de soude à la solution de manganèse, qui peut renfermer des sels ammoniacaux; on redissout le précipité dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique et on le reprécipite par l'ammoniaque, à l'ébullition. Il se forme un précipité blanc semi-gélatineux qui devient peu à peu cristallin et se dépose en lamelles brillantes, d'un rose pâle. Ce phosphate ammoniacomanganeux est presque insoluble dans l'eau bouillante et dans les sels ammoniacaux. Séché, il est presque blanc; s'il ne l'était pas, il faudrait le redissoudre et le reprécipiter en ajoutant de nouveau du phosphate de soude. Par la calcination, il se transforme en pyrophosphate de manganèse que l'on pèse.

**Dosage de l'acide azotique, par M. NOELLNER (1).**

La méthode de l'auteur, applicable aux essais des salpêtres, repose sur la solubilité de l'azotate d'ammoniaque dans l'alcool, même absolu,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 694.

tandis que la plupart des autres sels ammoniacaux, notamment le sulfate, y sont insolubles. A 1/2 ou 1 gramme de lessive salpêtrée ou de sel solide, on ajoute du sulfate d'ammoniaque et un peu d'eau; il se forme immédiatement du sulfate alcalin et de l'azotate d'ammoniaque; en reprenant par l'alcool, celui-ci se dissout, tandis que tous les autres sels en présence restent insolubles. A la solution alcoolique filtrée, on ajoute de la potasse pure qui y produit un précipité d'azotate de potasse insoluble qu'on recueille sur un filtre, qu'on lave à l'alcool et qu'on pèse après dessiccation au bain-marie. Si la potasse renferme un peu de silice, il faut reprendre l'azotate par de l'eau, filtrer et évaporer.

On peut, au lieu de peser l'azotate de potasse, le faire déflagrer avec du charbon et du sel marin et doser alcalimétriquement le carbonate de potasse formé.

**Sur le dosage volumétrique des ferrocyanures et des ferricyanures et sur le titrage du permanganate de potasse, par M. GENTLE (1).**

On sait que le permanganate de potasse transforme le ferrocyanure de potassium en ferricyanure; cette réaction se prête très-bien au dosage volumétrique du cyanure jaune; on acidule sa solution avec de l'acide sulfurique et non avec de l'acide chlorhydrique qui y produit un trouble laiteux. Une solution acidulée renfermant 0<sup>gr</sup>,20 à 0<sup>gr</sup>,25 de cyanure jaune reste limpide quand on y ajoute du permanganate et avec un peu d'habitude il est aisé de s'apercevoir, au changement de couleur de la solution, du moment où il faut cesser l'addition de permanganate. Mais on rend la réaction bien plus sensible en ajoutant à la solution de cyanure jaune une goutte de sel ferrique; la coloration bleue ainsi produite disparaît lorsque tout le cyanure jaune se trouve transformé en cyanure rouge; la quantité d'acide sulfurique à ajouter dans ce cas doit être de 1 gramme environ par 0<sup>gr</sup>,20 de cyanure jaune. On peut également par ce moyen doser le cyanure rouge, en transformant d'abord celui-ci en cyanure jaune, ce qui se fait très-facilement par l'action d'un morceau d'amalgame de sodium.

Le cyanure jaune se prête très-facilement au titrage du permanganate de potasse à cause de la facilité avec laquelle on peut l'obtenir pur, et à cause de sa grande stabilité; son équivalent offre un autre avantage, celui de diminuer beaucoup les erreurs de titrage.

(1) *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie zu Wien. — Zeitschrift für analytische Chemie*, t. III, p. 572.

**Dosage de l'acide nitreux, par M. KUNDEL (1).**

Dans le dosage de l'acide nitreux par le permanganate de potasse, la fin de l'opération donne lieu à des incertitudes; on tourne la difficulté en ajoutant, comme l'avait déjà fait Péan de Saint-Gilles, un excès de permanganate à la solution du nitrite; la méthode de l'auteur diffère de celle de Péan de Saint-Gilles en ce qu'il n'acidule qu'après avoir ajouté le permanganate; de cette manière l'acide nitreux mis en liberté ne peut pas se dégager. On dose l'excès de permanganate ajouté, par une solution de sulfate ferreux.

**Sur l'iodure double de cadmium et de potassium comme réactif des alcaloïdes, par M. MARINÉ (2).**

Cette combinaison précipite les alcaloïdes suivants dans une solution même très-étendue, additionnée d'acide sulfurique: nicotine, coniine, pipérine, morphine, codéine, thébaïne, narcotine, narcéine, quinine, quinidine, cinchonine, strychnine, brucine, vératrine, berbérine, atropine, hyoscyamine, aconitine, delphinine, émétine, curarine et cytisine. Ces précipités sont floconneux et blancs, mais deviennent pour la plupart cristallins. La quinine et la strychnine, étendues de 10,000 parties d'eau, sont entièrement précipitées. Ces précipités sont insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, solubles dans un excès d'iodure double. Ces combinaisons doubles abandonnent leur alcaloïde par l'agitation avec un dissolvant convenable, après addition d'alcali. Elles ont beaucoup d'analogie avec les combinaisons des alcaloïdes avec les iodomercures et iodobismuthates alcalins.

La combinaison cadmique ne précipite pas les glucosides: amygdaline, salicine, saponine, cyclamine, ononine, digitaline, phlorydine, etc., ainsi que l'amygdaline.

**Titrage des éthers composés, par M. J.-A. WANKLYN (3).**

L'analyse organique offre, dans bien des cas, une garantie insuffisante pour la pureté des substances organiques. Ainsi l'éther acétique pur et l'éther acétique mêlé de 10 p. 100 d'alcool ordinaire donnent des résultats presque identiques à la combustion.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 229 (1867), n° 20.

(2) *Neues Repertorium für Pharmacie*, t. XVI, p. 385.—*Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 572.

(3) *Journal of the Chemical Society*. 2<sup>e</sup> série, t. V, p. 170. Mars 1867.

De même, il est impossible de découvrir par l'analyse élémentaire la présence de 10 p.  $\%$  d'alcool amylique dans l'acétate d'amyle.

Un bon moyen de s'assurer de la pureté des éthers composés consiste à les saponifier par une solution alcoolique de potasse et à titrer la potasse avant et après l'opération. La différence indique la quantité de potasse consommée par l'éther, et donne la mesure de sa pureté.

Pour déterminer le titre de la potasse alcoolique, on emploie une solution normale d'acide sulfurique renfermant environ 4 p.  $\%$  d'acide. Le titre de la solution alcoolique de potasse doit être d'environ 6 p.  $\%$ .

La digestion de l'éther composé avec la potasse se fait dans un ballon à long col, ou encore, si cela est nécessaire, dans des tubes scellés qu'on chauffe au bain-marie. En général ces éthers se décomposent avec une grande facilité (1).

**Sur les causes d'erreur dans la saccharimétrie et sur les moyens d'y obvier, par M. SCHEIBLER (2).**

La première cause d'erreur est l'incertitude du pouvoir rotatoire exact du sucre; d'après Clerget, 16<sup>re</sup>,471 de sucre candi dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, sur une longueur de 200 mètres, équivalent à 1 mètre de quartz; plus récemment, on a donné le nombre 16,35 que l'auteur croit le plus exact. M. Wild a trouvé le nombre 16,315, mais comme ses pesées sont rapportées au vide, son résultat sort de la pratique. L'auteur poursuit de nouvelles déterminations.

Pour faire la détermination saccharimétrique, M. Soleil recommande de dissoudre le sucre dans 100 centimètres cubes d'eau; M. Ventzke dissout assez du sucre à analyser pour que la solution, à 17°, ait une densité de 1,100. L'auteur s'est assuré que cette dernière méthode ne peut donner de résultats exacts que si les matières qui accompagnent le sucre que l'on pèse ont la même densité que le sucre lui-même. La méthode de M. Soleil donne des résultats bien plus rigoureux.

La cause d'erreur la plus considérable, et la plus difficile à constater et à corriger, réside dans l'appareil lui-même: les plaques de quartz sont difficiles à obtenir exemptes de défauts. Il faut s'assurer que les faces de ces plaques sont bien planes. On peut, après avoir vérifié le

(1) Un procédé analogue a déjà été employé par M. Wurtz (Mémoire sur les glycols, p. 37), et par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (Recherches sur l'affinité), *Annales de Chimie et de Physique*, [3], t. LXV, p. 404. (Résumé.)

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 617.

zéro et le 100°, contrôler les degrés intermédiaires au moyen de solutions sucrées, d'un titre bien connu. Pour cela il faut avoir du sucre très-pur et tenir un compte exact de la température de la solution. Pour plus de rigueur, l'auteur a fait tailler des lames de quartz à faces bien parallèles afin de comparer la rotation produite par ces lames avec les divisions de l'échelle; il mesurait l'épaisseur de ses lames à  $\frac{1}{1000}$  de millimètre près; comme  $\frac{1}{100}$  de millimètre de quartz correspond à 0,1 division, il est facile, avec de pareilles lames, de contrôler la graduation de l'échelle. Il faut aussi s'assurer si les tubes qui reçoivent les liquides à observer ont également la longueur voulue, soit 200 millimètres.

Une autre cause d'erreur réside dans la difficulté de saisir la teinte sensible; comme l'œil se fatigue à ces observations, l'auteur recommande, lorsqu'on éprouve cette fatigue, de porter d'abord les yeux sur un papier coloré en jaune vif, la couleur complémentaire du rouge violet, l'œil perçoit alors de nouveau facilement cette dernière couleur qui est celle de la teinte sensible.

## CHIMIE MINÉRALE.

Sur l'acide pyrophosphorique, par M. GLADSTONE (1).

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes de chlorure ferrique à une solution de pyrophosphate de soude, le précipité formé se redissout dans le pyrophosphate; en ajoutant plus de chlorure ferrique il se forme un précipité floconneux permanent, mais soluble dans un excès de chlorure. Le précipité se redissout d'abord jusqu'à ce que l'on ait atteint le rapport de 2 atomes  $\text{FeCl}$  (2) pour 1 atome  $\text{P}^2\text{Na}^4\text{Q}^7$ , puis le précipité persiste et va en augmentant jusqu'à ce que l'on ait atteint le rapport de 4 : 1; la liqueur ne renferme alors pas de fer en dissolution. Pour dissoudre ensuite le précipité, il faut beaucoup de chlorure ferrique. Cette expérience indique l'existence du sel soluble  $\text{P}^2\text{Fe}^2\text{Na}^2\text{Q}^7$  et du sel insoluble  $\text{P}^2\text{Fe}^4\text{Q}^7$ . Le premier de ces sels n'a pas pu être obtenu pur; en dialysant le mélange, il passe du chlorure de sodium et le sel double reste dans le dialyseur à l'état gélatineux.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. v, p. 435. — *Zeitschrift für Chemie*, t. III, p. 715.

(2)  $\text{Fe} = 18,66$ .

Lorsqu'on mélange un sel de cuivre avec un pyrophosphate, le précipité qui se forme d'abord se redissout avec une coloration bleue; en continuant à ajouter du sel de cuivre, il se forme un précipité permanent vert  $P^2Cu^4O^7 + 2H^2O$  qui se dialyse aussi rapidement que le sel de soude.

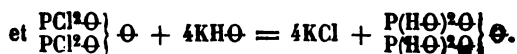
Les précipités formés par les sels mercurieux, ferreux, sinicque, aluminique et plombique sont également solubles dans un excès de pyrophosphate alcalin, mais point les précipités mercuriques et chromiques. Les sels doubles ainsi formés sont décomposés par les acides; ainsi, si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique au pyrophosphate ferrosodique, il se précipite du pyrophosphate de fer.

*Sels allotropiques.* — Le pyrophosphate de fer est soluble dans les acides; mais lorsqu'on chauffe ces solutions, il se forme un précipité floconneux blanc, semblable au sel primitif et ayant la même composition, mais qui ne se dissout plus dans les acides étendus, tandis qu'il en est soluble dans l'ammoniaque. L'eau seule n'opère pas cette transformation, il faut qu'il y ait un acide libre. Lorsque l'acide est saturé de pyrophosphate, la transformation a lieu déjà à 30° ou 40°. Ce caractère peut même servir de réactif de l'acide pyrophosphoreux. On obtient de même les modifications allotropiques des pyrophosphates de cuivre, de zinc et de protoxyde de fer. Cette allotropie ne paraît du reste pas s'étendre à l'acide pyrophosphorique lui-même, car si on le met en liberté de ces sels modifiés, il possède les mêmes caractères que l'acide ordinaire et peut donner les pyrophosphates ordinaires.

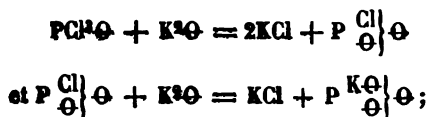
*Formation de l'acide pyrophosphorique.* — Lorsqu'on traite l'anhydride phosphorique par une solution de potasse dans l'alcool absolu, il se forme du pyrophosphate de potassium :



On obtient également des pyrophosphates lorsque l'on ajoute de l'oxychlorure de phosphore à une lessive concentrée de potasse ou à de l'ammoniaque moyennement concentrée; si les solutions sont étendues il se forme des phosphates ordinaires; si l'ammoniaque est très-concentrée, c'est de l'acide pyrophosphodiamique qui se forme, comme l'a déjà fait voir l'auteur. Il est probable que la réaction de l'oxychlorure a lieu en deux phases :



Dans certaines circonstances, il peut se former du métaphosphate, par exemple lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte l'oxychlorure sur de l'hydrate de potasse ou du sesquicarbonate d'ammoniaque :



dans ce cas en effet, le sel acidulé d'acide acétique coagule l'albumine. Les carbonates alcalins secs ne sont pas décomposés par l'oxychlorure de phosphore.

#### Recherches sur l'indium, par M. CL. WINKLER (1).

Nous extrayons du mémoire de l'auteur les faits qui nous paraissent nouveaux et qui compléteront ceux que nous avons mentionnés successivement (2).

**Extraction de l'indium.** — La blende de Freiberg peut servir directement à l'extraction de l'indium; on la brise, on la grille complètement au rouge et on la lessive à l'eau froide; la solution, étant traitée par le zinc, laisse déposer l'indium à l'état spongieux, en même temps que le cadmium, le cuivre, l'arsenic. On obtient le même dépôt en traitant le zinc lui-même par une quantité d'acide insuffisante pour le dissoudre; par un contact prolongé du zinc en excès avec la solution, les métaux plus électro-négatifs que lui se déposent (le zinc de Freiberg a ainsi fourni 2 p. 50 de dépôt spongieux renfermant lui-même 2 à 2,5 p. 100 d'indium. Ce dépôt, mis en contact avec de l'acide sulfurique concentré, s'y dissout vivement et donne après l'évaporation de l'excès d'acide, une masse saline blanche, d'où l'eau extrait les sulfates solubles de fer (en petite quantité), de cadmium, de zinc, de cuivre et d'indium, laissant du sulfate de plomb insoluble. La solution additionnée d'un excès d'ammoniaque donne un précipité d'oxyde d'indium ferrugineux qu'on lave jusqu'à ce que tous les autres sels soient enlevés. Reste à débarrasser l'oxyde d'indium de l'oxyde de fer. Voici la marche que recommande l'auteur, elle est fondée sur la précipitation partielle de l'indium par l'hydrogène sulfuré dans une liqueur neutre ou peu acide: on dissout l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, on y ajoute un équivalent de

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. 32, p. 375 (1867), n° 21.

(2) Voy. *Repartoir de Chimie pure*, t. 4, p. 604, et *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 442; t. III, p. 282; t. IV, p. 196; t. VI, p. 110, 111 et 152; t. VII, p. 336, et t. VIII, p. 170.

chlorure de sodium, on évapore et on calcine; on reprend ensuite par l'eau et on traite par l'hydrogène sulfuré; on filtre, on évapore de nouveau et on traite la solution de ce second résidu par l'hydrogène sulfuré qui fournit une nouvelle portion de sulfure d'indium; après quatre ou cinq opérations, tout l'indium est séparé. Par ce moyen il est difficile de le débarrasser complètement du fer.

Pour isoler l'indium à l'état métallique, la méthode par les flux occasionne des pertes par volatilisation; il vaut mieux opérer la réduction de l'oxyde d'indium par l'hydrogène. On obtient ainsi de petits globules métalliques qu'on réunit par fusion sur une couche de cyanure de potassium. L'hydrogène en excès, qui sort de l'appareil, brûle avec une flamme bleue, comme l'ont déjà constaté MM. Reich et Richter. Si l'on a à réduire des quantités notables d'oxyde d'indium, on peut employer le sodium; on fond le mélange à petit feu sous une couche de chlorure de sodium sec; après refroidissement, on a un culot métallique, alliage de sodium et d'indium, qu'on prive du sodium, en partie par l'action de l'eau, en partie en portant le métal dans une couche de carbonate de soude fondu, jusqu'à ce que sa surface se couvre d'oxyde d'indium. Le sodium se volatilise et brûle.

*Propriétés.* — La densité de l'indium à 16°,8 est égale à 7,421; il fond à 176° et est moins volatil que le cadmium et le zinc. Outre les deux séries déjà connues que renferme le spectre de ce métal, l'auteur en signale deux autres plus faibles, dans le bleu.

L'équivalent de l'indium est égal à 37,8; la détermination en a été faite en pesant la quantité d'or mise en liberté par l'action d'un poids connu d'indium métallique sur le chloraurate de sodium, plusieurs fois cristallisé; ce chiffre a été contrôlé par le poids d'oxyde fourni par l'indium, d'abord transformé en sulfate.

*Sous-oxyde d'indium.* — L'auteur décrit un sous-oxyde  $\text{In}_2\text{O}$  qui s'obtient par la réduction de l'oxyde d'indium à 300°; à 200° on obtient un produit bleu verdâtre qui paraît renfermer  $\text{In}_7\text{O}^6 = \text{In}_2\text{O} + 5\text{InO}$ ; à 230° le produit est gris et renferme  $\text{In}_6\text{O}^5 = \text{In}_2\text{O} + 4\text{InO}$ . Cette composition n'est peut-être que fortuite et il serait possible que ces colorations intermédiaires fussent dues à la présence d'un peu de fer. Le sous-oxyde est noir, pyrophorique à chaud; il est accompagné de globules de métal, mais ceux-ci une fois séparés, le sous-oxyde ne cède pas de métal lorsqu'on le traite par le mercure.

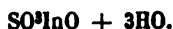
*Oxyde d'indium,  $\text{InO}$ .* — L'indium ne s'oxyde à l'air que bien au-dessus de son point de fusion; il s'y forme d'abord une pellicule grise de sous-oxyde, puis la couleur passe par plusieurs phases, jusqu'à ce



que le produit soit devenu tout à fait blanc. Si on chauffe brusquement, il s'enflamme et brûle avec une flamme violette, en émettant des vapeurs d'oxyde.

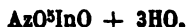
L'oxyde d'indium est d'un jaune pâle, la chaleur le fait devenir momentanément brun. Celui obtenu par la calcination de l'hydrate d'indium est tantôt friable, mat et opaque, tantôt corné et translucide. Il paraît être infusible et fixe. Son analyse s'accorde très-exactement avec les formules  $\text{InO}$  ( $\text{In} = 37,8$ ). Le précipité que forme l'ammoniaque dans les sels d'indium est de l'hydrate d'indium; si la précipitation a lieu à froid, le précipité est gélatineux et semblable à l'alumine, dont il se distingue en ce que, calciné fortement, l'oxyde qui en provient, et qui est dur et translucide, est très-facilement soluble dans les acides. Lorsque la précipitation a lieu à l'ébullition, il est bien plus dense et fournit un oxyde friable et opaque. Séché à  $100^\circ$ , l'hydrate d'indium renferme  $\text{InO}, \text{HO}$ . Les sels d'indium sont généralement solubles, difficilement cristallisables, incolores et d'une saveur métallique désagréable. Les caractères de ces sels sont déjà décrits.

*Sulfate d'indium.* — Déjà mentionné par MM. Reich et Richter; l'indium se dissout dans l'acide sulfurique concentré en formant dans cet acide de petits cristaux blancs opaques qui sont peut-être le sel anhydre. Après expulsion de l'excès d'acide et en reprenant la masse par l'eau, on obtient une solution qui, par l'évaporation, laisse un sirop incristallisable se desséchant en une masse gommeuse qui renferme



Cette eau se dégage à  $300^\circ$ . Calciné plus fortement, ce sel laisse un résidu d'oxyde d'indium pur.

*Azotate d'indium.* — Ce sel se dépose de sa solution acide en aiguilles réunies en faisceaux; sa solution neutre cristallise difficilement; desséchée dans le vide, elle abandonne des lamelles déliquescentes renfermant



Deux de ces équivalents d'eau se dégagent à  $100^\circ$ ; le dernier ne peut être expulsé qu'en chassant en même temps une partie de l'acide; il reste alors un sel basique insoluble dans l'eau. Une forte calcination le transforme en oxyde pur.

*Oxalate d'indium.* — Précipité cristallin qui se forme par l'addition d'acide oxalique à une solution neutre et concentrée d'un sel d'indium; plus soluble à chaud qu'à froid, l'oxalate d'indium se dépose par le refroidissement en petits cristaux transparents et brillants ayant pour composition  $\text{C}^2\text{O}^3\text{InO} + 2\text{HO}$ .

**Sulfure d'indium.** — L'indium et le soufre ne se combinent directement qu'au rouge; le sulfure ainsi obtenu est infusible et fixe. On l'obtient à l'état cristallin en chauffant pendant quelque temps au rouge un mélange de soufre, d'oxyde d'indium et de carbonate de soude, et lessivant la masse par l'eau bouillante, qui laisse des écailles jaunes, brillantes, renfermant  $\text{InS}$ . Le sulfure d'indium se forme par voie humide en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une solution acétique d'indium ou sur une solution d'indium additionnée d'acide tartrique et d'ammoniaque; dans ces deux cas la précipitation est complète; une solution neutre ou un peu acide d'un sel minéral d'indium n'est qu'incomplètement précipitée par l'hydrogène sulfuré; une solution acide ne l'est pas du tout. Le sulfure ainsi obtenu est jaune; traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, il blanchit et se dissout en partie, mais d'une manière instable. On obtient le même sulfure blanc, qui est peut-être un sulfhydrate, en remplaçant, dans les cas précédents, l'hydrogène sulfuré par le sulfhydrate d'ammoniaque, ou en traitant par l'hydrogène sulfuré un sel d'indium additionné d'un excès de carbonate d'ammoniaque; ce dernier sel redissolvant le précipité formé d'abord. Desséché, le sulfure d'indium est jaune ou brun, la chaleur le fait devenir momentanément plus foncé. Calciné à l'air, il brûle en laissant un résidu d'oxyde d'indium.

**Chlorure d'indium.** — L'indium se recouvre dans le chlore d'une pellicule blanche; chauffé doucement dans ce gaz, il se transforme subitement en une masse brune qui est peut-être un sous-chlorure correspondant au sous-oxyde. Par une calcination plus forte, ce produit brun brûle dans le chlore avec une flamme verdâtre, en donnant un sublimé cristallin blanc de chlorure  $\text{InCl}$ . Si l'on opère cette sublimation au contact de l'air, il reste un résidu fixe qui est un *oxychlorure*. Le chlorure d'indium ne cristallise pas par évaporation, mais il paraît former des sels cristallisés avec les chlorures alcalins.

Comme le chlore, le brome et l'iode se combinent directement à l'indium.

**Sur une combinaison de chlorure stanneux et de chlorure de cadmium, par M. NOELLNER. (1).**

Cette combinaison cristallise en cubes ou en cubo-octaèdres solubles dans l'eau, peu solubles dans une solution acide de chlorure stanneux, insolubles dans l'alcool. L'analyse de ces cristaux n'a pas

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 693.

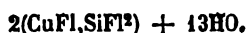
conduit à la composition d'un sel double ; ils renfermaient 4,5 p. % de chlorure stanneux et 97 p. % de chlorure de sodium. Il ne paraît donc pas y avoir là une combinaison définie.

**Sur le fluosilicate de cuivre, par M. Fr. STOLBA (1).**

Ce sel, qui est un des fluosilicates les plus remarquables et qui est à peine connu, a d'abord été étudié par Berzelius et par M. Marignac. On l'obtient soit par dissolution de l'oxyde de cuivre dans l'acide hydrofluosilicique pur, soit par double décomposition entre le sulfate de cuivre et le fluosilicate de baryum. Il cristallise par l'évaporation de la solution aqueuse dans le vide. Berzelius donne pour ce sel la composition



tandis que M. Marignac ne lui assigne que 6HO ; d'après l'auteur, il renferme 6 1/2 HO, c'est-à-dire



Les déterminations cristallographiques de l'auteur s'accordent avec celles de M. Marignac : cristaux du système rhomboédrique  $p, d^1$

( $p : p$  au sommet =  $128^\circ, 30'$ ) ;

les faces sont généralement inégalement développées. Ces cristaux sont quelquefois très-volumineux ; ils sont d'un bleu foncé ; ils sont efflorescents à l'air sec et déliquescents à l'air humide ; leur densité est égale à 2,1576 à  $19^\circ$ . A  $47^\circ$  il se dissout dans 0,427 p. d'eau ; il est d'autant plus soluble dans l'alcool que celui-ci est plus aqueux. Si l'on ajoute de l'alcool fort à sa solution dans l'alcool faible, il s'en sépare une partie à l'état cristallisé, renfermant alors 3 1/2 HO. Chauffé à  $100^\circ$ , le fluosilicate de cuivre perd peu à peu son eau ; chauffé à  $123^\circ$ , pendant quatre heures, il perd 56,3 p. % de son poids, et le résidu ne se dissout plus entièrement dans l'eau, car le sel a perdu du fluorure de silicium en même temps que son eau.

L'auteur appelle l'attention sur l'utilité que peut présenter ce sel dans l'analyse.

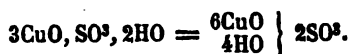
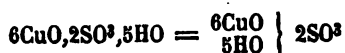
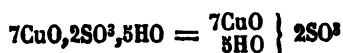
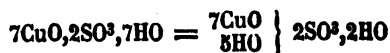
**Sur les sulfates de cuivre basiques, par M. REINDEL (2).**

L'auteur a analysé les trois sulfates suivants, obtenus, les deux premiers par l'action de la potasse sur le sulfate de cuivre en excès, le

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 7 (1867), n° 17.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 204 (1867), n° 20.

troisième par l'action de l'ammoniaque, et le dernier par l'action de l'oxyde de zinc ou du carbonate de soude :



Les deux équivalents d'eau qui, dans le premier sel, sont en dehors de la formule, peuvent être chassés à 250°.

**Sur le thallium, par M. OTTO (1).**

L'auteur se prononce contre l'opinion qui range le thallium à côté des métaux alcalins ; il admet que le thallium appartient à la famille du plomb. Son principal argument est le déplacement du thallium par le zinc. Il ne croit pas que les raisons d'isomorphisme soient suffisantes pour le placer à côté du potassium, car dans ce cas il faudrait placer le magnésium à côté du zinc et le baryum à côté du plomb (2). L'auteur voit aussi dans le verre de thallium de M. Lamy un argument en faveur de son opinion.

**Sur la préparation du persulfure de cuprammonium, par M. VOHL (3).**

Cette combinaison obtenue d'abord par M. Peltzer en faisant agir le polysulfure d'ammonium sur les sels de cuivre ammoniacaux s'obtient facilement en laissant tomber une solution, faite à l'abri de l'air, de chlorure cuivreux dans du sel ammoniac, dans une solution de polysulfure d'ammonium recouverte d'une couche de pétrole. Le liquide rouge-brun qui se forme ainsi, se remplit bientôt de cristaux rouge cinabre de la combinaison sulfurée. On peut remplacer le chlorure cuivreux par un mélange de chlorure cuivrique et d'hyposulfate de soude.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 185 (1867), n° 19.

(2) Pourquoi pas ; est-ce parce que le magnésium est plus difficile à isoler que le zinc ? Quant à l'argument tiré de la chaleur spécifique et de plusieurs autres qui font du thallium un métal monatomique au même titre que le potassium, l'auteur n'en parle pas. Ed. W.

(3) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 32 (1867), n° 17.

**Sur la préparation de l'acide iodhydrique,  
par M. CL. WINCKLER (1).**

Lorsqu'on prépare l'acide iodhydrique en solution aqueuse par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'iode en suspension dans l'eau, le soufre qui se forme emprisonne de l'iode et on éprouve ainsi une perte; on pare à cet inconvénient en dissolvant de l'iode dans du sulfure de carbone au-dessus duquel on place une couche d'eau en quantité plus ou moins grande, suivant le degré de concentration que doit avoir la solution. Il est bon d'entourer d'eau froide le vase dans lequel on opère, à cause de l'élévation de température qui se produit. Tout le soufre mis en liberté reste dissous dans le sulfure de carbone et l'acide iodhydrique est entièrement absorbé par l'eau. Une distillation de quelques instants, de la couche aqueuse, prive celle-ci complètement de l'hydrogène sulfuré qu'elle renferme.

**Sur le fluosilicate de rubidium, par M. STOLBA (2).**

L'auteur prépare ce sel en précipitant une solution d'alun de rubidium par une solution concentrée de fluosilicate de cuivre; on lave le précipité par décantation, car on ne peut pas le filtrer, puis on le sèche. Il forme une poudre cristalline, composée de petits cubes tronqués. (Le fluosilicate de potassium qu'on dit généralement être amorphe, est également formé de petits cubes lorsqu'on le précipite avec addition d'alcool.) La densité du fluosilicate de rubidium, déduite de la densité de ses solutions, est égale à 3,34; la densité du sel de potasse est à 2,6655. Une partie de fluosilicate de rubidium exige 614 à 625 parties d'eau à 20° et 74 parties d'eau à 100° pour se dissoudre (celui de potassium en exige 835 parties à 20° et 105 parties à 100°). Il est plus soluble dans les liqueurs acides.

Le dosage du fluosilicate de rubidium peut se faire par l'acidimétrie comme celui du sel de potassium (Voy. *Bull. Soc. Chim.*, t. iv, p. 116); seulement il est bon d'employer de la chaux au lieu de potasse; cette méthode de dosage se prête à l'analyse de la plupart des sels de rubidium.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. cii, p. 33 (1867), n° 17.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. cii, p. 1 (1867), n° 17.

**Sur la préparation des bromures, par M. Aug. FAUST (1).**

On prépare d'abord du bromure de soufre en mélangeant dans un ballon 20 parties de fleur de soufre et 240 parties de brome; ce bromure étant versé peu à peu dans un lait de chaux donne du sulfate et du bromure de calcium :



On filtre la solution, on la concentre et on précipite par l'alcool le sulfate de chaux dissous. La liqueur étant évaporée à sec donne le bromure de calcium pur; la méthode est encore plus simple si l'on remplace la chaux par la baryte. Le bromure ainsi obtenu peut servir à la préparation des autres bromures, par double décomposition.

**Sur la réduction des sels cuivriques par les sels ferreux,  
par M. WEITH (2).**

Le sulfate ferreux en excès transforme le sulfate de cuivre additionné d'acide tartrique et de potasse en cuivre métallique; cette réduction se fait à froid et est complète après trois semaines. Si l'on remplace la potasse par du carbonate de soude, ou l'acide tartrique par de l'acide citrique, il y a également réduction, seulement il se forme un peu d'oxydure de cuivre en même temps que du cuivre métallique.

L'acide humique donne lieu à une réduction analogue; il empêche comme l'acide tartrique la précipitation des sels de cuivre par la potasse, et n'en opère pas à lui seul la réduction, mais en présence d'un sel ferreux il y a production d'oxydure de cuivre et de cuivre métallique; l'expérience a été faite avec une solution de terreau dans de la soude.

Enfin il y a également réduction de l'oxyde de cuivre en faisant agir du sulfate ferreux sur du sulfate de cuivre en présence de chaux, sans matière organique.

(1) *Archiv. der Pharmacie*, t. CLXII, p. 216. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 730.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 623.

## CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Sur un nouveau minéral, la cryophyllite, par M. COOKE (1).

L'auteur a trouvé, accompagnant la danalite dans le granite de Rokport, deux variétés de mica, la *lépidomélane* et une nouvelle variété, la *cryophyllite*. La cryophyllite se présente en longs prismes à six pans, offrant un clivage parallèle à la base et deux axes optiques faisant entre eux un angle de 55 à 60°. Ces prismes, d'après la manière dont ils sont groupés et d'après le caractère de leurs anneaux, appartiennent au système rhomboïdal droit. Ce minéral, suivant le grand axe, est vert émeraude et translucide seulement en lames minces; suivant les axes secondaires, il est brun. Dureté = 2 à 2,5. Densité = 2,909.

La cryophyllite fond très-facilement au chalumeau; vue au spectroscope, elle donne la réaction de la potasse, de la lithine, de la soude et du rubidium (faiblement). Chauffée dans un tube, elle change de couleur; traitée par le bisulfate de potasse, elle donne de l'acide fluorhydrique. Les acides minéraux, même étendus, l'attaquent et laissent un résidu de silice. L'oxygène de l'acide est à l'oxygène de la base comme 2 : 1, ce qui conduit à la formule générale  $\text{ROSiO}_2$  ou  $(3/2\text{RO} + 1/2\text{R}'\text{O}) 3\text{SiO}_2$ . Ce rapport n'a encore été trouvé dans aucun mica. La *lépidomélane* qui accompagne la cryophyllite, dans les feldspaths compactes, lui ressemble beaucoup au premier abord. Mais son clivage est plus difficile. Densité = 3,169. Dureté = 3. Fusible au chalumeau, elle donne un émail très-magnétique. Elle renferme beaucoup moins de fluor. Voici sa composition, en moyenne, en même temps que celle de la cryophyllite :

|                      | Cryophyllite. | Lépidomélane. |
|----------------------|---------------|---------------|
| Silice               | 51,50         | 39,65         |
| Fluorure de silicium | 3,42          | 0,62          |
| Alumine              | 16,76         | 16,72         |
| Oxyde de manganèse   | 0,34          | 0,60          |
| Oxyde ferrique       | 1,97          | 12,10         |
| Oxyde ferreux        | 8,00          | 17,50         |
| Magnésie             | 0,76          | 0,63          |
| Potasse              | 13,15         | 10,65         |
| Lithine              | 4,06          | 0,59          |
| Soude                | traces        | traces        |
| Oxyde de rubidium    |               |               |
| Eau                  | —             | 1,50          |

(1) *Sillim. Americ. Journ.*, 2<sup>e</sup> sér., t. XLIII, p. 217. — *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 468 (1867), n° 16.

La composition de la lépidomélane conduit à la formule générale  $2\text{RO}, \text{SiO}_2$  ou  $(3\text{RO}, \text{R}^2\text{O}^3) 3\text{SiO}_2$ .

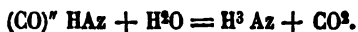
Le granite de Rockport renferme en outre de l'albite et du malacon. Ce malacon, qui a la forme du zircon d'Expailly, a une densité de 3,985 à 4,04. La dureté, avant la calcination, est de 5 à 5,5, et après la calcination, de 7 à 7,5. Il renferme, d'après les analyses de l'auteur, 27,90 p.  $\frac{0}{0}$  de silice; 66,93 de zircone; 2,57 d'oxyde ferrique et de manganèse et 2,19 d'eau. Cette composition diffère de celle trouvée par M. Scheerer et par d'autres auteurs; l'auteur attribue cette différence à un commencement de modification éprouvée par le minéral; il n'a pu y trouver d'autres oxydes terreux ni d'acide titanique.

## CHIMIE ORGANIQUE.

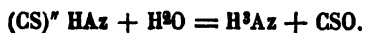
Sur l'oxysulfure de carbone, par M. O. THAN (1).

Lorsqu'on fait passer de l'oxyde de carbone avec de la vapeur de soufre en excès à travers un tube chauffé au rouge faible, il se forme de l'oxysulfure de carbone, COS, gazeux, mélangé d'oxyde de carbone en assez grande quantité. Ces deux gaz ne peuvent être séparés. L'oxysulfure de carbone exposé pendant quelque temps à une chaleur intense se réduit en ses éléments, c'est-à-dire en CO et S; cette circonstance ne permet pas de préparer COS à l'état de pureté par le procédé indiqué.

On sait que l'hydrate d'acide cyanique s'empare des éléments de l'eau en présence des acides faibles, et se transforme en acide carbonique et ammoniacque :



Par une réaction analogue, l'acide sulfo-cyanique fournit avec les acides faibles de l'ammoniacque et de l'oxysulfure de carbone :



On fait usage d'acide sulfurique pas trop étendu (2).

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplém. t. V, p. 236 (1867). — Voir le mémoire de M. Berthelot, dans ce volume, p. 6.

(2) Dans ce cas, et surtout si on chauffe, une grande quantité d'acide sulfo-cyanique est transformé en acide persulfo-cyanique. Il reste à savoir si on peut éviter cette transformation, ou s'il est possible de préparer le gaz COS avec l'acide persulfo-cyanique.



Voici les détails de la préparation : On introduit dans un mélange refroidi de 3 volumes d'acide sulfurique concentré et de 4 volumes d'eau, du sulfocyanate de potassium pulvérisé, tant que la masse reste liquide. Le dégagement de gaz s'effectue; s'il est trop violent on refroidit; s'il se ralentit plus tard, il suffit de chauffer un peu et d'agiter. De cette manière on obtient un courant gazeux continu. On purifie le gaz en lui faisant traverser des tubes en U, dont le premier renferme du coton imprégné d'oxyde de mercure humide pour absorber les acides prussique et formique qui accompagnent COS; le second, du caoutchouc non vulcanisé coupé en très-petits morceaux pour retenir le sulfure de carbone, et le troisième, du chlorure de calcium. Le gaz est recueilli sur du mercure qu'il n'attaque qu'autant qu'il est humide et qui se sulfure alors.

COS a une odeur non désagréable, rappelant à la fois l'acide carbonique, les résines aromatiques et le sulfure de carbone. Cette odeur se rapproche de celle qu'exhalent les eaux sulfureuses naturelles chargées d'acide carbonique.

L'eau absorbe environ un égal volume de CSO et prend alors la même odeur particulière que présente le gaz. Le goût de la solution saturée est d'abord franchement sucré, ensuite sulfureux, rappelant l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux. Après quelques heures, la solution aqueuse prend, par suite de l'action décomposante de l'eau, une odeur prononcée d'hydrogène sulfuré. Densité du gaz = 2,1046. L'action de COS sur le tournesol est moins prononcée que celle de CO<sup>2</sup>, il le colore faiblement en rouge-violet.

Lorsqu'on allume ce gaz, il brûle avec une belle flamme bleue, peu éclairante, en donnant CO<sup>2</sup> et SO<sup>2</sup>. Il s'enflamme facilement, une allumette présentant quelques points en ignition suffisant pour le faire brûler. Il éteint les corps en combustion. Par la combustion incomplète, il se produit un dépôt de soufre.

Mêlé avec un volume et demi d'oxygène, il se forme un mélange détonant; additionné de sept volumes d'air, le gaz brûle tranquillement, sans faire explosion.

L'hydrate de potassium ainsi que d'autres hydrates alcalins absorbent le gaz, mais un peu moins vite que CO<sup>2</sup>. La décomposition a sans doute lieu en vertu de l'équation suivante :



Une solution concentrée de carbonate de soude absorbe également le gaz, mais beaucoup plus lentement. Le gaz produit dans l'eau de ba-

ryte et de chaux un précipité de carbonate, et il reste en dissolution du sulfure alcalin. L'acétate de plomb basique donne d'abord un précipité blanc, qui bientôt passe au gris-brun. Les solutions neutres ou acides des sels de plomb, d'argent et de cuivre ne sont pas altérées par ce gaz.

Le chlore gazeux ainsi que l'acide azotique fumant n'ont pas d'action à la température ordinaire. Lorsqu'on fait bouillir longtemps du mercure dans une atmosphère de ce gaz, il se forme un peu de  $\text{HgS}$ . Le sodium dans les mêmes circonstances se recouvre déjà, à la température ordinaire, d'une croûte blanche qui, à chaud, fond et se fonce. Chauffé au rouge faible, le sodium prend feu et brûle ensuite avec une flamme brillante, en faisant explosion et en donnant une masse noire facilement fusible, qui renferme du charbon, du carbonate et du sulfure de sodium. Le cuivre, l'argent et le fer à l'état de division décomposent également le gaz à la chaleur, sans qu'il y ait dépôt de soufre.

Lorsqu'on fait passer CSO sur du mercure diéthylique faiblement chauffé dans un ballon, il se forme du mercure métallique en même temps qu'une faible explosion a lieu; il se produit un liquide jaunâtre d'une odeur alliagée; ce liquide est probablement du thiopropionate d'éthyle (1).

**Sur le chlorure de carbone de Julia, par M. H. BASSET (2).**

Le chlorure de carbone, comme l'a supposé M. H. Müller, est identique avec la benzine hexachlorée. L'auteur l'a préparé en faisant passer des vapeurs de chloroforme à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge; le produit, demi-solide, fut desséché au bain-marie, épuisé par l'alcool faible, et repris par un mélange de benzine et d'al-

(1) L'auteur pense que ce gaz est assez répandu dans la nature. Mais comme il est facilement décomposé par l'eau en  $\text{CO}^2$  et  $\text{H}^2\text{S}$ , il est probable que ce gaz a été confondu avec ses produits de décomposition. Il paraît que le gaz se rencontre dans une source thermale en Hongrie, à Harkany, dans le comitat de Baranya. C'est une source artésienne, dont la température est  $62^{\circ},5$  centigr., et qui dégage un gaz inflammable; elle ne renferme pas de composé sulfuré autre que CSO, mais beaucoup de silice. Il semble aussi que la source sulfureuse froide de Parad, en Hongrie, renferme CSO et doive son odeur sulfureuse à la décomposition de ce gaz.

Le fait de la décomposition lente de CSO explique pourquoi les eaux sulfureuses n'ont pas l'odeur bien prononcée de  $\text{H}^2\text{S}$  à la source même et ne la présentent que quelque temps plus tard. D'autres sources sulfureuses, ainsi que les émanations sulfureuses des volcans, et peut-être aussi les substances organiques en putréfaction, renferment probablement ce gaz.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. v, p. 443. — *Zeitschrift für Chemie*, III, p. 732.

cool pour le faire cristalliser. Pour l'obtenir incolore, il faut le purifier par sublimation. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,06; la théorie exige pour la formule  $C_6Cl_6$  le nombre 9,86. Il donne lieu aux mêmes réactions que la benzine hexachlorée. Ces deux produits fondent à 231° (corrigé) et se concrètent à 326°.

**Oxydation de l'alcool amylique, par M. A. CLAUS (1).**

De l'alcool amylique pur fut introduit dans une éprouvette à pied avec son volume d'eau, au-dessous de laquelle on fit tomber une couche un peu plus considérable d'acide azotique de 1,5 de densité; après 4 mois la couche supérieure d'alcool amylique avait considérablement diminué, et l'odeur de cet alcool avait fait place à celle du valérate d'amylo. Le produit distillé fournit cet éther, avec de l'eau, de l'acide azotique et une petite quantité d'acide valérique; le résidu donna des cristaux d'acide oxalique coloré en jaune.

**Sur le trisulfocarbonate d'acétonium, par M. MULDER (2).**

En faisant agir l'ammoniaque et le sulfure de carbone sur l'acétone, M. Hlasiwetz a obtenu des cristaux jaunes qui renferment :



et qui, d'après lui, peuvent être considérés comme une combinaison de sulfocyanate d'acétonyle



et de sulfocarbonate d'acétonyle



l'acétone  $C^3H^6O$  étant de l'oxyde d'acétonyle  $C^3H^6$ , M. Staedeler a assigné à ce composé la formule



en donnant au corps  $C^{10}H^{13}Az^2S^3$  le nom de *carbothiacétonine*.

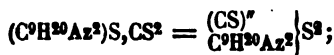
Pour chercher à approfondir la constitution de ce composé, l'auteur a recherché l'action qu'exercent isolément sur l'acétone les produits de l'action de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone. Ces deux derniers corps donnent du sulfocarbonate d'ammonium  $(AzH^4)^2S, CS^2$ ; le sulfocarbonate  $CH^3(AzH^4)AzS^3$  et le composé  $CAzS, AzH^4$ . Ce dernier ne réagit pas sur l'acétone; le sulfocarbonate produit un corps dont

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. cii, p. 384 (1867), n° 22.

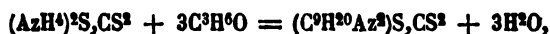
(2) *Journal für praktische Chemie*, t. ci, p. 401 (1867), n° 15. — C = 12  
O = 16; S = 32.

il sera question un peu plus loin. Quant à  $(\text{AzH}^4)^2\text{S}, \text{CS}^2$ , il se dissout dans l'acétone qu'il transforme dans le composé de M. Hlasiwetz.

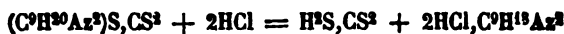
Si ce dernier composé avait la formule que lui assigne M. Staedeler, il devrait perdre de l'hydrogène sulfuré par l'action de l'acide chlorhydrique à froid; il vaut mieux l'envisager comme du sulfocarbonate d'acétonium :



c'est du sulfocarbonate d'ammonium dans lequel  $(\text{AzH}^4)^2$  est remplacé par l'acétonium  $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{Az}^2$ ; sa formation s'explique alors par l'équation :

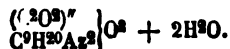


et l'action de l'acide chlorhydrique est alors

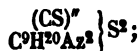


à chaud,  $\text{H}^2\text{S}$  se dégage. La base de ce composé est donc l'acétonine qui doit se former par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone.

L'auteur a cherché à réaliser cette formation et il a obtenu, en petite quantité, il est vrai, de l'oxalate d'acétonine



Ce même sel se forme lorsqu'on traite le composé de M. Hlasiwetz par l'acide oxalique; il cristallise dans l'eau en prismes assez volumineux; additionné de  $\text{HCl}$  et de chlorure de platine, il donne un sel double très-soluble et cristallisable  $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{Cl}^2, \text{PtCl}^2$ . Ses solutions traitées par de la potasse donnent un composé très-instable, alcalin, mais dont il n'est pas possible d'isoler l'acétonine. En somme, le composé de M. Hlasiwetz doit être considéré comme renfermant



il s'agit seulement d'expliquer comment M. Hlasiwetz y a pu trouver du sulfocyanogène. D'après l'auteur, ce dernier n'est qu'un produit de décomposition.

Le sulfocarbonate d'acétonium est soluble dans l'acétone et dans l'alcool. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré; l'acide azotique l'oxyde vivement; l'eau bouillante le décompose en donnant les produits de décomposition de l'acétone, de l'hydrogène sulfuré; la solution retient  $\text{CAzS}, \text{AzH}^4$ .

Par l'action du sulfocarbonate et du sulfocarbamate d'ammonium sur

l'aldéhyde acétique et sur l'aldéhyde benzique, il se forme de la carbothialdine et le composé renfermant, d'après M. Quadrat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{HS}$ ; d'après l'auteur ces composés sont des sulfo-carbamates de bases non encore isolées.

**Action de l'éthylène sur l'acide chlorosulfurique,  
par M. F. RAUMSTARK (1).**

L'acide chlorosulfurique  $\text{SO}_3\text{H}(\text{HO})\text{Cl}$  absorbe l'éthylène avec production de chaleur et dégagement d'acide chlorhydrique. Si l'on favorise la réaction en chauffant à  $80^\circ$ , il se forme une huile brune épaisse qui, traitée par l'eau, fournit de l'anhydride iséthionique et un nouvel acide  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ . Le premier forme de belles aiguilles blanches, fusibles à  $240^\circ$  en se décomposant; à  $100^\circ$ , l'eau le transforme en acide iséthionique.

L'anhydride  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  forme des flocons qui se réunissent par la dessiccation en une masse fibreuse et élastique se décomposant à  $140^\circ$  sans fondre.

L'acide  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$  forme une masse sirupeuse cristallisable par le repos. Son sel ammoniacal  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_4$  forme des aiguilles blanches; le sel de baryum  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ , de grandes aiguilles groupées concentriquement. Les sels de sodium, de plomb et de cuivre sont également cristallisables.

Lorsqu'en dirige un courant d'éthylène dans de l'acide chlorosulfurique refroidi, celui-ci en absorbe deux molécules et il se forme une huile jaune, d'une odeur très-pénétrante, qui se décompose par la distillation. Traité par l'eau, ce produit donne un liquide oléagineux, d'une forte odeur d'essence de moutarde; il se dégage du chlorure d'éthyle, et l'eau se charge d'acides sulfurique et chlorhydrique.

Le liquide oléagineux bout à  $154^\circ$  et a pour composition :



Chauffé avec de l'eau, en vases clos, tout le soufre se sépare à l'état d'acide sulfurique; les trois quarts environ du chlore se transforment en acide chlorhydrique, et le reste en chlorure d'éthyle. Chauffé avec de l'alcool absolu, il se forme en outre de l'acide éthylsulfurique et de l'éther. Mélangé avec de la potasse alcoolique, il s'échauffe, donne du chlorure et du sulfate de potassium, ainsi qu'un sel organique.

Le composé  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Cl}$ , exposé à l'air, perd peu à peu son odeur et

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 546.

se sépare en deux couches; la couche inférieure est de l'acide sulfurique chargé de chlore, la couche supérieure est un liquide épais, se décomposant par la distillation et donnant à 100°, avec l'eau, de l'acide iséthionique; il a pour composition  $C^4H^{10}S^2O^5$ .

Le liquide  $C^3H^5S^2O^3Cl$ , traité par l'ammoniaque sèche, donne du sel ammoniac et de grandes tables déliquescentes renfermant



et donnant avec la potasse de l'ammoniaque, de l'éthylamine et de l'éthionate de potassium.

L'auteur poursuit l'étude de ces composés.

Sur la basicité de l'acide tartrique, par M. PERKIN (1).

*Action du chlorure de benzoyle sur les éthers tartriques et paratartriques.*

— L'éther tartrique, traité à chaud par du chlorure de benzoyle, donne un dégagement d'acide chlorhydrique; le produit de la réaction fournit, après neutralisation, une huile visqueuse qui, purifiée par un lavage à l'eau et une dissolution dans l'éther, forme un liquide incolore ayant pour composition:  $2(C^2H^5), C^4H^3(C^7H^5O)O^4$ . Abandonné dans l'eau pendant deux ou trois semaines, ce produit s'est converti en une masse de cristaux incolores qui, exprimés et comprimés dans du papier, présentaient l'aspect de la cire. C'est l'éther benzotartrique; il fond à 64° et éprouve facilement le phénomène de la surfusion. Il cristallise en prismes transparents plus denses que l'eau; il est distillable sans décomposition; soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, il ne se dissout que fort peu dans l'eau bouillante; cette solution, légèrement amère, laisse déposer l'éther en petits prismes par le refroidissement.

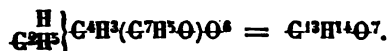
La potasse aqueuse paraît sans action sur cet éther; le sodium en dégage de l'hydrogène et paraît former une combinaison sodée. Une solution alcoolique d'ammoniaque le décompose lentement en donnant probablement de la benzamide, de la tartramide, de la benzotartramide et de l'alcool.

On ne réussit pas à remplacer un second atome d'hydrogène de l'acide tartrique par du benzoyle.

Le chlorure de benzoïle, en réagissant sur l'éther paratartrique, donne de l'éther benzoparatartrique, isomère avec le précédent, mais cristallisant moins facilement et fusible à 57°.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. v, p. 138. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 245.

*Action de la potasse alcoolique sur l'éther benzoatartrique.* — Si la potasse est concentrée et en excès, il se forme du tartrate, du benzoate et de l'alcool; si elle est étendue et en quantité insuffisante pour opérer la décomposition, il se forme du monéthylbenzoatartrate de potassium, dont on peut mettre l'acide en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sel; la liqueur qui se sépare ainsi laisse déposer dans le vide de beaux cristaux qui renferment



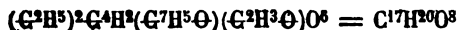
L'acide éthylbenzoatartrique est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les eaux mères renferment l'acide benzoatartrique de M. Dessaignes.

*Action du chlorure de succinyle sur l'éther tartrique.* — En chauffant ces deux corps dans le rapport de 2 molécules du premier pour 1 du second, il y a un dégagement de gaz et il se forme un éther succinotartrique, par suite du remplacement de deux atomes d'hydrogène de deux molécules d'éther tartrique par un radical succinyle :



L'éther succinotartrique est un liquide épais, jaunâtre, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se décompose par la distillation.

*Action du chlorure d'acétyle sur l'éther benzoatartrique.* — Ces deux corps ont été chauffés en proportions équivalentes pendant quelques heures vers 150°; en ouvrant les tubes il y a un dégagement d'acide chlorhydrique; le produit oléagineux de la réaction, lavé à l'eau et dissous dans l'éther, a donné, après neutralisation et évaporation, un liquide incolore, très-épais, plus dense que l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. C'est l'éther acétobenzoatartrique



la potasse alcoolique le dédouble en alcool, acétate, benzoate et tartrate de potassium.

*Action du chlorure d'acétyle sur l'éther tartrique.* — La réaction a lieu à la température ordinaire entre ces deux corps, molécule à molécule, et il se forme de l'éther acétyle-tartrique  $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{C}^4\text{H}^3(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})\text{O}^6$  qu'on purifie comme le précédent; c'est une huile incolore, plus dense que l'eau, légèrement soluble et décomposable par la distillation. Il est neutre et d'une saveur amère. L'ammoniaque bouillante le décompose; par l'évaporation de la liqueur il reste un sirop jaunâtre, d'une

saveur amère et brûlante. Traité par le chlorure de benzoyle, il donne de l'acide chlorhydrique et un liquide épais, probablement de l'*éther benzoylacétyltartrique*. Le sodium se combine à cet éther en dégageant de l'hydrogène.

En employant deux molécules d'acétyl on obtient l'*éther diacétyltartrique*, sur lequel le sodium n'a pas d'action.

L'*éther paratartrique* donne de même un éther monoacétylique et un éther diacétyltartrique; ce dernier fond à 50°3, et distille à 298° en éprouvant une légère décomposition; il est soluble en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise dans l'eau bouillante en faisceaux de petites aiguilles ou en prismes courts et brillants.

*Action du chlorure d'acétyl sur l'acide tartrique.* — Le chlorure d'acétyl, en agissant sur l'acide tartrique sec, donne de l'*anhydride diacétyltartrique*; l'acide paratartrique sec se comporte de même. Ce dernier cristallise bien et ressemble à son isomère; il fond à 126°. L'anhydride diacétyltartrique attire l'humidité de l'air pour se transformer en *acide diacétyltartrique* qui, desséché dans le vide, forme une masse déliquescente, transparente et gommeuse. Les alcalis le dédoublent à chaud en acétate et tartrate. Il est bibasique, ses sels sont solubles et difficiles à isoler. Le *sel de sodium* est cristallin et déliquescent, ainsi que le sel neutre de potassium. Le *sel acide de potassium*  $\text{HK}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$  est une poudre cristalline très-soluble, mais non déliquescente, à réaction très-acide. Le *sel de calcium*  $\text{Ca}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$  forme une masse amorphe et déliquescente. Le *sel barytique*  $\text{Ba}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$  cristallise en longues aiguilles déliées de sa solution sirupeuse; il est extrêmement soluble et déliquescent. Le *sel de cuivre*  $\text{Cu}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$  est bleu, cristallin et très-soluble. Le *sel d'argent*  $\text{Ag}, \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^3$  se sépare de solutions concentrées en un magma volumineux formé d'aiguilles soyeuses qu'on peut faire recristalliser dans l'eau. Le *sel de mercure* forme un précipité gélatineux soluble dans l'acide acétique.

L'anhydride diacétylparatartrique, traité par l'eau, donne l'acide correspondant ressemblant à l'acide précédent, mais se dédoublant beaucoup plus facilement en acides acétique et tartrique.

*Action du sodium sur l'éther tartrique.* — Le sodium n'agit que lentement sur l'éther tartrique, à cause de sa viscosité la réaction est bien plus rapide si l'on dissout l'éther dans 5 à 6 fois son volume de benzine; la liqueur s'échauffe et jaunit; si l'on se débarrasse de l'excès de soude et si l'on évapore, il reste un résidu jaune brunâtre incristallisable, attirant l'humidité et donnant avec l'eau une solution très-alcaline. Si l'on opère sur un poids connu d'éther et si l'on recueille l'hydrogène,



on voit que la réaction se poursuit très-régulièrement jusqu'à ce qu'il se soit dégagé un atome d'hydrogène; la réaction se ralentit alors, et il se forme une substance gélatineuse qui entoure le sodium et qui finit par arrêter son action. Le produit principal est donc de l'éther tartrique monosodé, tandis que la substance gélatineuse est une combinaison disodique. En chauffant le premier de ces éthers avec de l'iodure d'éthyle, il se forme une huile qui est probablement de l'éthyltartrate d'éthyle.

La conclusion de ce travail est que l'acide tartrique est bibasique, mais tétratomique; qu'il renferme par conséquent, outre deux atomes d'hydrogène métallique, deux atomes d'hydrogène alcoolique.

Sur les dérivés de l'acide ricinoléique, par M. R. ULRICH (1).

*Préparation de l'acide ricinoléique.* — On traite par l'alcool à 90 centièmes l'emplâtre obtenu par l'action de la litharge sur l'huile de ricin; on distille l'alcool, on sépare par filtration la portion qui s'est déposée par refroidissement de la liqueur concentrée et on y ajoute de l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi une solution alcoolique d'acide ricinoléique fortement coloré en jaune. On le traite alors par un excès d'ammoniaque et on précipite par le chlorure de baryum; on purifie le ricinoléate de baryum par cristallisation dans l'alcool bouillant, puis on met l'acide ricinoléique en liberté en traitant ce sel par HCl après l'avoir débarrassé de l'excès d'alcool par un lavage à l'eau.

*Action du perchlorure de phosphore.* — Le perchlorure de phosphore agit à froid sur l'acide ricinoléique :



il se forme une huile pesante que l'eau décompose lentement en produisant de l'acide monochlororicinoléique  $C^{18}H^{32}ClO^3$ . [L'amalgame de sodium n'enlève pas tout le chlore à ce composé. La potasse alcoolique le transforme en un liquide épais ayant tous les caractères de l'acide ricinoléique  $C^{18}H^{34}O^3$ . Ce dernier ne fixe pas d'hydrogène.

*I. Acide dibromoricinoléique  $C^{18}H^{32}Br^2O^3$ .* — L'acide ricinoléique pur se combine au brome sans dégagement de gaz, avec élévation de température; en ajoutant du brome jusqu'à ce que le produit soit coloré en jaune, on obtient une masse épaisse qu'on débarrasse de l'excès de brome par un lavage à l'eau et à la potasse faible; l'acide dibromoricinoléique se dissout et peut être remis en liberté par l'action

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 545.

de HCl. C'est une combinaison de 1 molécule d'acide ricinoléique avec 1 molécule de brome  $\text{Br}^2$ ; le brome ne peut pas y être remplacé directement par l'hydrogène. C'est un composé plus dense que l'eau, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et encore plus dans l'éther. Ses combinaisons potassique et ammoniacale sont peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool; les autres dibromoricinoléates forment des masses visqueuses incristallisables.

II. *Acide ricinoléique monobromé*  $\text{C}^{18}\text{H}^{33}\text{BrO}^3$ . — L'acide dibromoricinoléique est très-facilement décomposé par la potasse alcoolique; celle-ci enlève la moitié du brome à l'état d'acide bromhydrique, en donnant de l'acide ricinoléique monobromé en combinaison avec de la potasse; on isole cet acide en étendant d'eau sa solution alcoolique séparée du bromure de potassium, et en traitant cette solution par de l'acide chlorhydrique. C'est une huile claire, jaunâtre, épaisse. Il ne s'altère pas par une dessiccation à  $100^\circ$  et peut être volatilisé en partie par décomposition. Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il donne des savons alcalins très-solubles dans l'eau.

III. *Action de la potasse alcoolique sur l'acide bromoricinoléique à  $80^\circ$ . Acide ricinostéaroléique*  $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}^3$ . — Après huit heures d'ébullition, l'acide bromoricinoléique cède encore une molécule d'acide bromhydrique à la potasse alcoolique. En étendant ensuite d'eau et ajoutant HCl, il se sépare des flocons jaune clair, d'une combinaison solide, qui est l'acide ricinostéaroléique. Pour purifier cet acide qui sent l'alcool caprylique (ce qui indique que la potasse a opéré en outre un dédoublement en alcool caprylique et acide sébacique), on le fond et on le lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que cette odeur ait disparu; on l'exprime dans du papier et on le fait cristalliser dans l'alcool, d'où il se sépare en aiguilles réunies en faisceaux ou en mamelons. Cet acide fond à  $54^\circ$ , et peut être volatilisé sans résidu si on le chauffe avec précaution. On peut l'obtenir directement par l'acide dibromoricinoléique, en chauffant celui-ci pendant huit heures à l'ébullition, avec quatre équivalents de potasse dissoute dans de l'alcool.

L'acide ricinostéaroléique est monobasique; son sel ammoniacal se dépose de la solution concentrée chaude de l'acide dans l'ammoniaque, en flocons composés de petites aiguilles; il est soluble dans l'eau; sa solution perd de l'ammoniaque à  $100^\circ$ , et si l'ébullition est prolongée il se décompose entièrement. Le sel de potassium cristallise en fines aiguilles de sa solution concentrée à chaud; le sel de sodium n'a pas pu être obtenu cristallisé.

Le ricinostéaroléate de baryum, obtenu par double décomposition, cris-

taillise dans l'alcool bouillant en lamelles nacrées insolubles dans l'éther, fusibles à 135°; il renferme  $C^{18}H^{30}(HO)O^2 \cdot 2Ba$ . Le sel d'argent est un précipité grenu, se colorant à la lumière, mais ne se décomposant qu'au-dessus de 100° dans l'obscurité; très-peu soluble dans l'éther, il se décompose peu à peu par l'alcool bouillant. Il a pour composition  $C^{18}H^{30}(HO)O^2, Ag$ .

IV. *Brome et acide ricinoléique monobromé.* — L'acide ricinoléique monobromé se combine à une molécule de brome  $Br^2$  pour donner l'acide dibromoricinoléique monobromé  $C^{18}H^{33}Br^2O^3$ ; il n'y a pas de production d'acide bromhydrique; le produit est une huile épaisse, jaune, très-altérable, qui n'a pas pu être analysée.

V. *Action de la potasse alcoolique.* — La potasse alcoolique décompose cet acide très-rapidement à froid; si l'on étend d'eau la solution alcoolique séparée du bromure de potassium formé, et si l'on ajoute HCl, il se sépare une huile limpide, jaunâtre, probablement de l'acide ricinoléique monobromé, car il donne de l'acide ricinostéaroléique par l'action de la potasse alcoolique à 120°.

VI. *Acide dibromoricinélaidique*  $C^{18}H^{34}Br^2O^3$ . — On commence par préparer l'acide ricinélaidique  $C^{18}H^{34}O^3$  en chauffant l'acide ricinoléique pur avec de l'acide azotique ordinaire pur, jusqu'à ce qu'il se forme des vapeurs rouges; à ce moment il faut refroidir l'appareil; on fait recristalliser le produit dans de l'alcool; il cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 50°. Cet acide ricinélaidique se combine au brome sans dégagement de gaz; il se forme une masse poisseuse qui devient plus fluide; c'est l'acide dibromoricinélaidique qui forme une huile dense, jaunâtre, se colorant peu à peu dans le vide sec.

VII. *Action de la potasse alcoolique.* — La potasse alcoolique enlève à froid la moitié du brome à l'acide dibromoricinélaidique, en donnant de l'acide ricinélaidique monobromé  $C^{18}H^{33}BrO^3$  qu'on isole par l'acide chlorhydrique; cet acide, chauffé à 150° avec de la potasse alcoolique, cède le reste de son brome, et la liqueur alcoolique, traitée par HCl, donne alors des flocons jaunâtres d'un acide cristallisable dans l'alcool en courtes aiguilles fusibles à 70°, très-différentes de l'acide ricinostéaroléique.

VIII. *Brome et acide ricinostéaroléique. Dibromure*  $C^{18}H^{32}Br^2O^3$ . — L'acide ricinostéaroléique absorbe très-énergiquement une molécule de brome  $Br^2$ , mais sans dégagement de vapeurs; il se forme une huile limpide plus dense que l'eau, donnant un savon de potasse soluble dans l'eau froide. Mais l'acide ricinostéaroléique peut absorber 2 molécules de brome,  $Br^4$ , lorsqu'on met ces deux corps en présence, dans un tube

fermé, exposé aux rayons solaires; il se forme une petite quantité d'acide bromhydrique et l'on obtient un *tétrabromure*  $C^{18}H^{32}Br^4O^3$  formant une huile pesante, épaisse et faiblement colorée, mais assez instable.

IX. *Action de la potasse sur ces deux bromures.* — La potasse alcoolique ne décompose pas le dibromure ricinostéaroléique à froid; mais à 130°, en vase clos, il se forme du bromure de potassium et un liquide léger qui se sépare par l'addition d'eau et qui sent fortement l'alcool caprylique; c'est de l'acide ricinostéaroléique qui se solidifie par un repos prolongé. La potasse alcoolique décompose le tétrabromure déjà à froid; l'action est beaucoup plus rapide à 150°; il se sépare par l'addition d'eau et d'acide chlorhydrique un liquide léger, fortement coloré, d'où se séparent des cristaux mamelonnés paraissant être de l'acide ricinostéaroléique.

X. *Action de l'acide azotique fumant sur l'acide ricinostéaroléique.* — Cette action est très-énergique; quand il ne se forme plus de vapeurs rouges, on a un liquide très-coloré d'où il ne se sépare que fort peu de corps solide; l'oxydation, dans ce cas, forme différents produits, parmi lesquels on remarque l'acide azélaïque, fusible à 106°.

XI. *Action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide ricinostéaroléique : acide ricinostéaroxylique,  $C^{18}H^{32}O^4$ .* — Cette action s'effectue facilement à 100°. Pour isoler l'acide, on décompose le sel d'argent formé par l'acide chlorhydrique, et on épuise l'acide solide par de l'éther.

L'acide ricinostéaroxylique  $C^{18}H^{32}O^4$  cristallise dans l'alcool en aiguilles arborescentes fusibles à 78°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il est monobasique et est facilement saponifié par les alcalis. Le sel ammoniacal se sépare en aiguilles groupées concentriquement, solubles dans l'alcool. Le sel d'argent  $C^{18}H^{31}AgO^4$  forme un précipité grenu se colorant rapidement à la lumière; séché, il constitue une poudre amorphe; il se décompose au-dessus de 180°; il est insoluble dans l'éther et se décompose par l'alcool bouillant. Le sel de baryum,



précipité volumineux, soluble dans l'alcool dont il se sépare en masse gélatineuse.

L'acide ricinostéaroxylique est un composé non saturé; il fixe directement du brome, ce qui le distingue de son isomère, l'acide stéaroxylique.

XII. *Action de l'oxyde d'argent sur le dibromure ricinoléique.* — Cette action s'effectue à 100°, et donne naissance à de l'acide ricinostéaroxylique, fusible à 78°.

**Sur un dérivé chloré du toluène, par M. O. PIEPRE (1).**

Le toluène, traité par un excès de chlore, laisse déposer par le repos des cristaux qui, exprimés et soumis à plusieurs cristallisations dans le sulfure de carbone, se présentent en prismes volumineux, incolores et transparents, fusibles à 150°; ce produit paraît distiller sans altération; soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant, peu soluble dans l'alcool froid, il est insoluble dans l'eau. Il a pour composition  $C^7H^6Cl^8$ . M. Deville a déjà décrit cette combinaison, ou bien un isomère. La potasse alcoolique concentrée le décompose presque entièrement à 110°, après 10 à 12 heures; lorsque l'on ajoute de l'eau au produit de la réaction, il se sépare une huile brune; la solution, étant traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un acide cristallin, fusible à 203°, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans les alcalis; le dosage du chlore fait supposer que cet acide est de l'acide bichlorosalicylique



Quant à l'huile brune produite en même temps, purifiée des cristaux non décomposés qui l'accompagnent, elle distille en un liquide incolore, renfermant  $C^7H^4Cl^4$ . Ses propriétés diffèrent notablement de celles assignées au produit déjà connu, présentant la même composition.

**Sur l'acide trichlorodracyle, par M. JANASCH (2).**

Le trichlorotoluol de M. Limpricht, fusible à 75°, n'est transformé en acide trichlorodracyle par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique que lorsque ce dernier n'est pas étendu de plus de son volume d'eau; il se produit en même temps une autre action mise en évidence par un dégagement de chlore. Pour retirer l'acide trichlorodracyle du produit de l'oxydation, on étend d'eau, on distille l'eau, qui entraîne le trichlorotoluol qui a résisté à l'action, puis on transforme le résidu en sel de soude qui, traité par un acide, met l'acide trichlorodracyle en liberté.

L'acide trichlorodracyle  $C^7H^3Cl^3O^2$  cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles nacrées, fusibles à 160°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, à peine solubles dans l'eau froide et peu solubles dans l'eau bouillante.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 304.

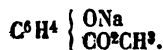
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 301.

Le sel de baryum cristallise en longues aiguilles, perdant déjà de l'eau par leur exposition sur de l'acide sulfurique. Séché à 100°, ce sel représente  $(C^7H^2Cl^3O^2)^2Ba$ .

Le sel d'argent forme un précipité volumineux.

**Sur un nouveau mode de formation de l'acide méthylsalicylique,**  
par M. C. GRAENE (1).

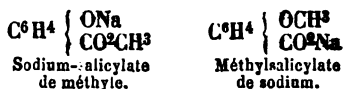
Lorsqu'on fait réagir à froid le sodium sur l'huile de *gaultheria*, il se forme du gaulthérate de sodium, c'est-à-dire du sodium-salicylate de méthyle



Le même composé se forme par l'action de la soude sur l'huile de gaulthéria.

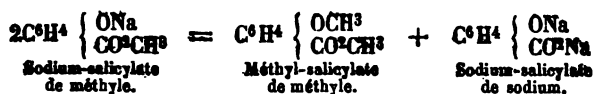
L'action est plus compliquée lorsqu'on fait agir le sodium sur de l'huile de *gaultheria* chauffée dans un bain d'huile vers 200 à 220 degrés. Au bout de deux à trois heures le sodium se dissout. Après avoir chassé par distillation l'excès d'huile de *gaultheria*, on a décomposé le résidu par l'acide chlorhydrique. Il s'est séparé un mélange d'huile de *gaultheria*, d'acide salicylique et d'acide méthylsalicylique. Ces deux derniers ont été enlevés par une solution de carbonate de soude et mis en liberté de nouveau par l'acide chlorhydrique. Pour les séparer l'un de l'autre, on les a fait digérer avec un lait de chaux : il s'est séparé du calcium-salicylate de calcium, et du méthyl-salicylate de calcium est resté en solution. En employant 100 grammes d'huile de *gaultheria* et 12 grammes de sodium, on a obtenu 18 grammes d'acide méthyl-salicylique. Indépendamment du méthyl-salicylate de sodium il s'était formé, dans cette réaction, du méthyl-salicylate de méthyle, qui avait passé à la distillation avec l'excès d'huile de *gaultheria*. On a pu les séparer en traitant cette huile à froid par de la soude.

Du méthyl-salicylate de sodium s'était donc formé avec de l'huile de *gaultheria* sodée, c'est-à-dire du sodium-salicylate de méthyle. Cette formation a pu s'effectuer, soit par une transposition, un croisement, en quelque sorte, du méthyle et du sodium dans la même molécule :

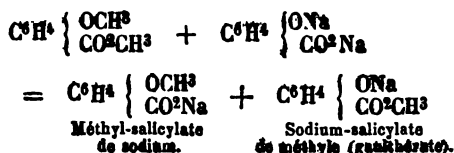


(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 327. [Nouv. sér., t. LXXV.]  
Juin 1867.

est encore par l'action réciproque de deux molécules de sodium-salicylate de méthyle :



En réagissant l'un sur l'autre, le méthyl-salicylate de méthyle et le sodium-salicylate de sodium peuvent donner une molécule de méthyl-salicylate de sodium (1) et une molécule de gaulthérate de sodium qui serait ainsi régénéré :



Sur l'acide hydrophthalique, par MM. C. GRAEBE et C. BORN (2).

Bien que la benzine et ses dérivés offrent le caractère de combinaisons saturées, elles possèdent néanmoins la propriété de fixer par addition directe 2, 4 ou 6 éléments ou groupes monoatomiques; ces produits d'addition de la série aromatique, qui se font remarquer par la facilité avec laquelle ils passent de nouveau dans la série de la benzine, sont généralement peu connus. Seul l'acide quinique, qui existe dans la nature, a été étudié avec soin. C'est donc une question en quelque sorte ouverte, que celle de la constitution de ces produits d'addition. Les auteurs, désirant apporter quelques matériaux pour la solution de cette question, ont étudié l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide phthalique. Il s'y ajoute avec facilité, en formant de l'acide hydrophthalique



Pour préparer cet acide, on dissout dans 8 parties d'eau 1 partie d'acide phthalique et 1 partie de carbonate de soude cristallisé, et on ajoute à la solution des morceaux d'amalgame de sodium. L'action est lente et peut être activée par l'addition d'acide acétique. Il ne faut pas chauffer. Tout l'acide phthalique a disparu lorsqu'une portion du

(1) Cette interprétation rend compte de la manière dont la transposition du sodium et du méthyle peut s'effectuer. Ce n'est point celle de l'auteur. J'avoue n'avoir pas saisi la sienne. A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 330. [Nouv. sér., . LXVI.] Juin 1867.

liquide, précipitée par l'acétate de plomb, donne un sel de plomb soluble dans l'acide acétique (le phtalate est insoluble). La réaction n'est généralement terminée qu'au bout d'une semaine ou deux.

On neutralise alors la liqueur par l'acide chlorhydrique : on sépare par le filtre une substance brune, et on sursature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, qui en précipite de l'acide hydrophthalique. On en obtient une plus grande quantité en évaporant l'eau mère, en tout de 70 à 80 p.  $\%$  de la quantité théorique.

L'acide hydrophthalique se sépare de la solution aqueuse saturée à chaud en cristaux tabulaires durs, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique. 100 parties d'eau froide en dissolvent 0,98 partie ; 100 parties d'eau bouillante en prennent 7,3 parties. L'alcool dissout abondamment l'acide hydrophthalique, l'éther le dissout peu. Les solutions sont fortement acides et décomposent les carbonates. L'acide lui-même se conserve sans altération à l'air, même lorsqu'on chauffe à 200 degrés. Il ne renferme point d'eau de cristallisation. Sa solution précipite un grand nombre de sels métalliques, tels que ceux de calcium (concentrés), de fer au maximum, de plomb, de mercure. Avec le nitrate d'argent, l'acide hydrophthalique libre ne donne point de précipité ; mais un hydrophthalate soluble y forme un précipité blanc, assez soluble dans l'eau et surtout dans les acides. Ce précipité noircit à l'ébullition.

Parmi les sels de l'acide hydrophthalique, les auteurs ont analysé les suivants :

Hydrophthalate de baryum neutre  $C^8H^6BaO^4$ , lamelles nacrées.

Hydrophthalate de baryum acide  $Ba(C^8H^7O^4)^2 + H^2O$ , petits cristaux groupés en étoiles qui perdent leur eau de 120 à 130 degrés.

Hydrophthalate de calcium  $C^8H^6CaO^4$ , peu soluble dans l'eau.

Hydrophthalate de calcium acide  $Ca(C^8H^7O^4)^2$ , peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Hydrophthalate de plomb  $C^8H^6PbO^4$ , poudre cristalline.

Lorsqu'on chauffe de l'acide hydrophthalique avec de la chaux sodée, il se dédouble en benzine, acide carbonique et hydrogène :



Le perchlorure de phosphore le dédouble en chlorure de benzoyle et en oxyde de carbone ; il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore :





L'acide hydrophthalique est réduit par l'acide sulfurique, avec formation de gaz sulfureux, d'acide phtalique et d'eau. Le brome convertit l'acide hydrophthalique en acide benzoïque, acide bromhydrique et acide carbonique.

La potasse fondante le dédouble en acide benzoïque, acide carbonique et hydrogène :



Les réactifs oxydants, tels que l'acide nitrique étendu, le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, le convertissent en acide benzoïque et en acide phtalique.

Lorsqu'on chauffe l'acide hydrophthalique au-dessus de 200 degrés, il fond et dégage de l'eau. A une température plus élevée, il passe une huile dont on parvient à séparer, par cristallisation dans l'éther pur, des cristaux d'anhydride phtalique  $\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^3$ .

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique à travers une solution alcoolique d'acide hydrophthalique, il se forme de l'éther benzoïque, et probablement de l'éther formique.

En soumettant l'acide hydrophthalique à l'action de l'hydrogène naissant, on obtient une matière résineuse brune. On ne parvient pas à y fixer de nouveaux atomes d'hydrogène.

Les auteurs expriment la constitution de l'acide hydrophthalique par la formule suivante :



**Sur quelques nouvelles propriétés de la naphthaline pure,**  
par M. H. VOHL (1).

La naphthaline devient fortement électrique lorsqu'on la frotte avec de la soie; elle prend l'électricité négative. Sa densité à 15° Réaumur (18°,75 centigrades) est égale à 1,15173; elle fond à 79°,25 centigrades et bout entre 217 et 218°.

La naphthaline fondue absorbe de grandes quantités d'air qu'elle abandonne avec effervescence lorsqu'elle se solidifie; l'air ainsi dissous renferme la moitié de son volume d'oxygène. Cette circonstance a fait que certains observateurs ont trouvé pour la naphthaline une densité trop faible, parce qu'elle est quelquefois remplie de cavités dues au dégagement de l'air.

La naphthaline fondue dissout un grand nombre de corps qui s'en sé-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 29 (1867), n° 17.

parent à l'état cristallisé par le refroidissement; tels sont le soufre, le phosphore, les sulfures d'arsenic, d'étain et d'antimoine, ainsi que le sulfure d'éthylène et l'indigo. Ce dernier cristallise en aiguilles d'un rouge cuivré qu'on peut isoler en dissolvant la naphthaline dans de l'alcool.

La naphthaline fondue dissout également l'iode, l'iodure et le chlorure mercuriques, l'iodure et le chlorure de plomb, l'acide arsénieux, qui s'en sépare en octaèdres. Les acides succinique, benzoïque et oxalique s'y dissolvent en s'y combinant, formant des composés cristallisables dans l'alcool.

L'auteur indique une réaction, qu'il dit très-sensible, pour reconnaître la naphthaline; si on la traite par le premier hydrate d'acide azotique, qu'on précipite par l'eau et qu'on lave le précipité par de l'alcool étendu de 3 grammes d'eau, qu'on traite le résidu, sur un verre de montre, par de la potasse et du sulfure de potassium et qu'on évapore à sec au bain de sable, il se forme, lorsqu'on y ajoute de l'alcool, une belle coloration rouge-violette.

**Sur l'acide trichlorophénique et sur la dichloroquinone,**

par M. A. FAUST (1).

L'acide trichlorophénique, préparé par l'action du chlore sur l'acide phénique pur, fond à 67-68°, bout à 243°,5-244°,5; il se volatilise avec la vapeur d'eau. Sa réaction est acide, celle de ses sels alcalins est alcaline.

Le sel de potassium  $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}, \text{K} + 1/2\text{H}^2\text{O}$ , très-soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles très-fines groupées en gerbes; il perd déjà de l'acide à 60°.

Le sel de magnésie cristallise en aiguilles groupées concentriquement et renfermant  $(\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O})^2\text{Mg} + 2\text{H}^2\text{O}$ .

Le sel de plomb  $4[(\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O})^2\text{Pb}] + \text{PbO}$  se sépare sous la forme d'une poudre cristalline; les eaux-mères de ce sel renferment le sel normal.

Le sel de baryum  $(\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O})^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$  perd son eau à 140°, l'acide commence à se dégager à 170°.

Le sel d'argent forme un précipité amorphe jaune; l'acide azotique étendu le transforme, à chaud, en chlorure d'argent et, probablement, en dichloroquinone.

L'éther  $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^3\text{O}, \text{C}^2\text{H}^5$  s'obtient en prismes soyeux, par l'action du

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. III, p. 727.

**sel de potasse** sur l'iodure d'éthyle. Il fond à 43-44° et bout à 246°. L'acide azotique fumant ne l'attaque pas à froid. Un mélange de cet acide et d'acide sulfurique le transforme en un corps cristallisant en aiguilles blanches fusibles à 53-54°.

L'acide nitrique, en agissant sur l'acide trichlorophénique, donne, d'après les auteurs, du chloranile. Il se forme dans ce cas très-facilement de la dichloroquinone, d'après l'équation :



Ainsi préparée, la dichloroquinone est soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare en longs prismes jaunes et brillants; elle colore la peau en rouge et a une odeur aromatique. Elle fond à 120°, mais commence déjà à se sublimer au-dessous de cette température. Arrosés d'ammoniaque, les cristaux de dichloroquinone s'entourent d'une zone verte et finissent par donner une solution brune, d'où les acides ne précipitent plus de dichloroquinone; les autres alcalis produisent la même dissolution; lorsqu'on ajoute du chlorure ferrique à sa solution aqueuse, on voit s'en séparer de fines aiguilles blanches.

**Recherches sur l'acide binitrophénique, par M. Jean GRUNER (1).**

L'acide binitrophénique s'obtient de la manière la plus facile, en ajoutant peu à peu, à de l'acide azotique ordinaire, une solution aqueuse aussi concentrée que possible d'acide phénique pur. La réaction terminée, l'acide binitré se dépose abondamment à l'état cristallin; on le lave à l'eau et on le fait cristalliser dans l'alcool. L'acide binitrophénique commence à se volatiliser à 70°; il est facilement entraîné par la vapeur d'eau. Il se dissout dans 24 parties d'eau bouillante, dans 197 parties d'eau à 18° et dans 7261 parties d'eau à 0°.

**Binitrophénate d'argent**  $AgO, C^{12}\left(\begin{smallmatrix} H^3 \\ 2AzO^4 \end{smallmatrix}\right)O + HO(2)$ . Il s'obtient par double décomposition en aiguilles brillantes jaunes qui se décomposent en partie lorsqu'on les fait recristalliser. Il noircit à la lumière; peu soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Il détone fortement par la chaleur.

Le **sel de mercure** s'obtient en petites aiguilles jaunes très-peu solubles.

Le **sel ferreux** s'obtient en feuilles de fougère assez solubles dans l'eau.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 222 (1867), n° 20.

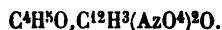
(2) C = 6, O = 8, H = 1, etc.

Le sel de nickel  $\text{NiO}, \text{C}^{12}\text{H}^3(\text{AzO}^4)^2\text{O} + 8\text{HO}$  forme de belles aiguilles vertes, solubles dans l'eau.

Le sel manganoux cristallise en longues aiguilles roses, réunies en faisceaux et renfermant  $5\text{HO}$ .

Le binitrophénate de quinine  $\text{C}^{40}\text{H}^{24}\text{Az}^2\text{O}^4, \text{C}^{12}\text{H}^3(\text{AzO}^4)^2\text{O} + 6\text{HO}$  se sépare en longues aiguilles jaune-orange d'une solution alcoolique bouillante, d'acide binitrophénique et de quinine; peu soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'éther.

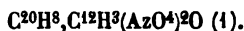
*Binitrophénate d'éthyle* (dinitrophénétol ou dinitrosalithol)



Il s'obtient par double décomposition entre le sel d'argent et l'iodure d'éthyle; il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles presque incolores. On obtient de même l'éther méthylique en fines aiguilles. L'éther amylique est une huile dense et incolore.

L'auteur a cherché à obtenir le binitrophénate d'urée par le mélange de solutions alcooliques d'acide et d'urée; il n'a jamais obtenu de composé défini.

*Acide binitrophénique et naphthaline.* — On obtient une combinaison de ces deux corps en mélangeant leurs solutions alcooliques bouillantes, ou en les dissolvant ensemble dans la benzine. Elle est soluble dans l'éther et cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles microscopiques incolores; une ébullition prolongée les décompose. La composition de ces cristaux est représentée par



**Sur quelques dérivés de l'hydrure de salicyle, par M. PERKIN (2).**

*Hydrure de méthyle-salicyle.* — Lorsqu'on chauffe à  $135-140^\circ$  de l'iodure de méthyle avec de l'alcool et du salicylure de sodium pulvérisé, celui-ci disparaît peu à peu; le produit de la réaction laisse séparer une huile lorsqu'on y ajoute de l'eau; cette huile, privée d'hydrure de salicyle par la potasse, renferme un peu d'hydrure de méthyle et de l'hydrure de méthyle-salicyle  $\text{H}, \text{C}^7\text{H}^6(\text{GH}^3)\text{O}^2$ , bouillant à  $238^\circ$ , plus dense que l'eau et à peu près insoluble; il ne se concrète pas dans un mélange réfrigérant; le sodium s'y dissout avec dégagement d'hydrogène. Il est différent de l'aldéhyde anisique, mais possède néanmoins les

(1) N'est-elle pas plutôt  $\text{C}^{20}\text{H}^8, \text{C}^{12}\text{H}^4(\text{AzO}^4)^2\text{O}^3$ ? Du reste, les résultats analytiques de l'auteur s'écartent notablement de sa formule.

(2) *Journal of the Chemical Society*, t. v, p. 416. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 557.

caractères d'une aldéhyde; il se combine aux bisulfites alcalins, donnant des sels très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool; la combinaison ammoniacale se sépare d'abord à l'état d'une masse sirupeuse qui peu à peu se prend en longs prismes solubles dans l'eau et dans l'alcool froid.

Le brome attaque l'hydrure de méthyle-salicyle en dégageant d'acide bromhydrique et en donnant de l'hydrure de méthyle-bromosalicyle  $\text{H}, \text{C}^7\text{H}^3\text{Ba}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^3$ , cristallisable dans l'alcool bouillant, en prismes aigus et aplatis, fusible à  $113-114^{\circ}, 5$ .

Un mélange d'ammoniaque alcoolique et d'hydrure de méthyle-salicyle devient sirupeux après 24 heures, et fournit par l'évaporation un produit incristallisable ayant probablement une constitution analogue à celle de l'hydrobenzamide; chauffée vers  $170^{\circ}$ , cette combinaison se transforme en une base.

L'hydrure de méthyle-salicyle se dissout dans l'acide nitrique de 1,4 de densité en donnant d'abord un produit oléagineux dense, probablement de l'hydrure mononitré; celui-ci, traité par une nouvelle quantité d'acide, donne un acide nitré solide, jaune, cristallisable dans l'eau, probablement l'acide méthyle-nitrosalicylique.

*Hydrure d'éthyle-salicyle*,  $\text{H}, \text{C}^7\text{H}^4(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^3$ . — C'est un liquide incolore, très-réfringent, bouillant à  $247-249^{\circ}$ , qui s'obtient comme le composé précédent.

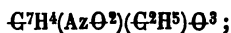
Il possède les caractères d'une aldéhyde, mais ne se combine pas, comme le fait l'hydrure de salicyle, avec les alcalis. Sa combinaison avec le bisulfite de soude  $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^3, \text{HNaS}\cdot\text{O}^3$  cristallise en longs prismes efflorescents; la combinaison ammoniacale correspondante est moins soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise en prismes aplatis et transparents.

*L'hydrure d'éthyle bromosalicyle*  $\text{H}, \text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{C}^2\text{H}^5)\text{O}^3$  cristallise en prismes aigus dans l'alcool bouillant, fond à  $67-68^{\circ}$ , et forme avec le bisulfite de soude une combinaison cristallisable.

Une solution d'hydrure d'éthyle-salicyle dans l'ammoniaque alcoolique laisse séparer, après quelques heures, une huile qui se prend, après 10 à 12 heures, en une masse cristalline; lavée à l'eau, cette combinaison renferme  $\text{C}^{27}\text{H}^{30}\text{Az}^2\text{O}^3$ ; l'auteur la nomme *hydréthyle salicylamide*; elle est soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare en prismes aigus et brillants. Elle fond au bain-marie et se concrète en une masse résineuse, se dissout dans  $\text{HCl}$ , mais non dans les alcalis. Chauffé à  $160-165^{\circ}$ , elle se transforme en une base isomérique, l'*éthyle-salidine*, qui, séparée de ses sels par la potasse, forme un précipité via-

queux incristallisable. Le chlorhydrate est également amorphe, il se dissout dans l'eau bouillante et dans l'alcool; sa saveur est amère. Le chloroplatinate  $C^{27}H^{30}Az^2O^3, HPtCl^3$  forme une poudre cristalline, par l'évaporation lente de sa solution alcoolique.

L'acide nitrique transforme l'hydrure d'éthyle salicylé en une huile dense, jaune foncé, probablement de l'hydrure d'éthyle nitrosalicylé qui, traité de nouveau par l'acide nitrique concentré, donne un acide incristallisable dans l'alcool, l'acide éthyle-nitrosalicylique



il cristallise en prismes volumineux, jaune clair, fusibles à 163°. Son sel d'argent forme un précipité jaune.

L'iodure d'allyle, chauffé avec de l'alcool et du salicylate de sodium, donne un produit oléagineux, probablement l'hydrure d'allyle-salicylé. L'iodure d'amyle se comporte d'une manière analogue.

**Sur le thionessal, par M. FLEISCHER (1).**

Le sulfure et le bisulfure de benzyle, le sulfobenzol et le sulfure de benzène, soumis à la distillation, donnent naissance aux mêmes produits, savoir: de l'hydrogène sulfuré, du toluène, du sulfhydrate de benzyle, du toluylène, du sulfure de tolallyle et du thionessal; il ne se produit pas de sulfure de carbone comme avait cru le remarquer Laurent.

Le thionessal renferme  $C^{28}H^{20}S$ . et non  $C^{26}H^{18}S$ , qui est la formule que lui assignent Laurent et M. Maerker. Le brome en agissant sur le thionessal donne le produit tribromé  $C^{28}H^{17}Br^3S$ , qui se sépare en cristaux microscopiques fusibles à 265-270° de leur dissolution dans le pétrole. Cette combinaison, traitée elle-même par le brome, donne



Traité par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, le thionessal perd tout son soufre à l'état d'acide sulfurique et se transforme en  $C^{15}H^{10}O$  cristallisable en aiguilles courtes et brillantes, fusibles à 214°.

Le perchlorure de phosphore attaque le thionessal en produisant des aiguilles soyeuses, fusibles vers 130° et renfermant  $C^7H^5Cl$ , ou un multiple de cette formule.

L'acide azotique l'attaque énergiquement en produisant d'abord un

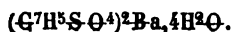
(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 376.

composé nitré amorphe  $C^{28}H^{16}(AzO^3)^3S$  qui se transforme lui-même en un composé nitré non sulfuré, probablement



et finalement en acide nitrodracylique.

L'acide sulfurique fumant dissout le thionessal en dégageant de l'acide sulfureux et en produisant un acide cristallisable dans l'alcool en lamelles ou en aiguilles blanches, déliquescentes,  $C^7H^6SO^4$ , dont le sel barytique a pour composition



Chauffé avec de la chaux sodée, le thionessal paraît se transformer en sulfure de tolallyle  $C^{14}H^{10}S$ .

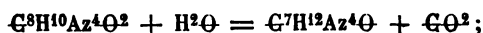
Sur la trixylylamine, par M. P. JANASCH (1).

Le xylol chloré, bouillant vers  $200^\circ$ , fut chauffé à  $100^\circ$ , dans des tubes scellés, avec de l'ammoniaque alcoolique; le produit, ayant été débarrassé de l'alcool ammoniacal en excès, par la distillation, et lavé à l'eau, fut additionné d'acide chlorhydrique et traité par l'éther. Celui-ci dissout une huile basique, qui n'a pas été examinée, et laisse une masse saline qui est du chlorhydrate de trixylylamine qu'on peut faire recristalliser dans l'alcool; il se sépare encore des cristaux d'autres sels, probablement de mono- et de dixylylamine; il reste finalement une eau-mère sirupeuse incristallisable.

Le chlorhydrate de trixylylamine  $(C^9H^9)^3Az.HCl$  forme de petites aiguilles brillantes, groupées concentriquement, fusibles à  $203-204^\circ$ , insolubles dans l'eau et dans l'éther. La trixylylamine, séparée de ce sel, forme une huile épaisse, d'une odeur particulière, plus dense que l'eau; elle est encore liquide à  $-15^\circ$ ; elle ne peut pas être distillée avec l'eau. L'azotate de trixylylamine forme des faisceaux de petites aiguilles brillantes, fusibles à  $122^\circ$ , peu solubles dans l'alcool à froid, plus solubles à chaud.

Sur les produits de décomposition de la théïne,  
par M. Otto SCHULTZEN (2).

On sait que M. Strecker, en traitant la théïne par la potasse, l'a décomposée en *cafféidine*, suivant l'équation :



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 303.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 614.

en même temps, probablement par une action secondaire, il se dégage de l'ammoniaque et de la méthylamine.

L'oxyde d'argent humide oxyde la caféidine déjà à froid, tandis qu'il n'attaque pas la théine, même à l'ébullition. La caféidine donne avec l'acide phosphotungstique un précipité floconneux qui se dissout à chaud et cristallise en cubes d'un rouge grenat. Cette réaction est très-sensible; il faut additionner la solution d'acide sulfurique, dont on se débarrasse facilement ensuite par la baryte.

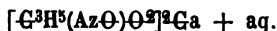
Si l'on fait bouillir pendant quelques heures la théine avec de la baryte, qu'on sépare ensuite l'excès de celle-ci par l'acide carbonique, la solution renferme de la caféidine, de l'acide formique, un corps très-altérable et de la théine non décomposée. Si l'on prolonge l'action pendant plusieurs jours, l'acide phosphotungstique n'y décèle plus de caféidine, mais donne naissance à des cristaux incolores. Pendant l'action il se dégage de la méthylamine et de l'ammoniaque, et il se dépose du carbonate de baryte. Pour retirer le nouveau composé qui s'est formé, on sature par l'acide carbonique, on évapore la solution filtrée et l'on ajoute de l'alcool au résidu sirupeux; il se sépare ainsi une poudre grenue qui cristallise dans l'eau en beaux prismes incolores, qui ne sont autres que du formiate de baryum; la solution alcoolique abandonne par l'évaporation une bouillie cristalline soluble dans l'alcool bouillant et donnant par le refroidissement de grands cristaux incolores et déliquescents, n'ayant aucune action sur le tournesol. Ces cristaux renferment  $C^3H^7AzO^2$ .

Ce corps se combine à l'acide chlorhydrique en formant de longues aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool

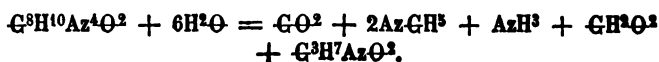


Le sulfate  $(C^3H^7AzO^2)^2H^2S-O^4$  forme des rhomboèdres presque insolubles dans l'eau.

Lorsqu'on dirige un courant d'acide nitreux dans la solution de ce corps neutre et qu'on agite ensuite avec de l'éther, celui-ci dissout un acide qui reste après l'évaporation à l'état d'un sirop épais; le sel de calcium de cet acide, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, cristallise en grandes aiguilles



Le nouveau corps neutre est probablement un isomère de l'alanine; il se forme d'après l'équation :





Lorsqu'on ajoute du brome à de la théine, il se forme une bouillie rouge brique qui se dissout ensuite dans l'acide bromhydrique formé. Si l'on dissout le produit dans l'eau et qu'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme un précipité cristallin de monobromothéine, soluble dans l'eau bouillante,



Si l'on cesse l'addition d'ammoniaque dès qu'il ne se forme plus de précipité, qu'on filtre et qu'on évapore, on obtient des cristaux incolores d'un nouveau composé qui n'a pas encore été analysé.

On obtient la nitrothéine  $C^8H^9(AzO^3)Az^4O^3$  en traitant la théine par de l'acide nitrique concentré, évaporant et chauffant le résidu au bain de sable; il se produit subitement une vive réaction, et l'on obtient une masse résineuse accompagnée de cristaux qu'on fait recristalliser dans l'eau.

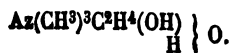
Lorsqu'on fait bouillir de la théine avec de l'acide nitrique concentré, pendant plusieurs heures, en remplaçant l'acide qui s'évapore, il se produit finalement une vive effervescence; si l'on évapore ensuite au bain-marie, on obtient des cristaux incolores, solubles dans l'eau, dont l'auteur n'a pas encore fait l'étude.

**Sur la névrine, par M. A. BAEYER (1).**

Dans un Mémoire récent sur la névrine (2), l'auteur a publié des analyses du sel de platine de cette substance qui laissent subsister un doute sur sa composition. Ce doute est écarté aujourd'hui par des analyses du chloraurate de névrine.

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'or à une solution pas trop étendue de chlorhydrate de névrine, on voit apparaître un précipité jaune formé par des aiguilles microscopiques (Liebreich). Ce corps se dépose du sein de l'eau bouillante en belles aiguilles jaunes brillantes qui renferment  $AzC^3H^4OCl, AuCl^3$ .

D'après cela, la névrine possède la composition



C'est l'hydrate de triméthylloxéthylammonium. Son chlorhydrate renferme  $Az(CH^3)^3C^2H^4(OH), Cl$ . Lorsqu'on fait réagir l'acide iodhydrique en excès sur la névrine à une température élevée, on obtient l'iodure

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 322. [Nouv. sér., t. LXVI.] Juin 1867.

(2) Cette substance avait été désignée précédemment sous le nom de neurine. NOUV. SÉR., t. IX. 1868. — SOC. CHIM.

$\text{Az}(\text{CH}_3)_2(\text{C}^2\text{H}_4\text{I})$  qui déjà a été décrit. Par l'action de l'oxyde d'argent sur cet iodure, il se produit une base qui forme avec le chlorure d'or un composé tout à fait semblable au sel double de névrine et d'or, mais qui est en réalité une base vinylique. Son sel d'or renferme



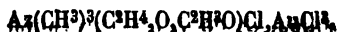
Le sel de platine de cette base a déjà été analysé. Il renferme une molécule d'eau de cristallisation,



L'acide iodhydrique convertit la base vinylique en iodure  $\text{AzC}^2\text{H}^{12}\text{I}_2$ , mais moins facilement que la névrine, c'est-à-dire la base oxéthylénique.

La base obtenue par M. Hofmann par la réaction du bromure d'éthylène sur la triméthylamine et par l'action de l'oxyde d'argent sur la base brométhylée n'est donc point la névrine, mais bien la base vinylique qui vient d'être mentionnée.

Lorsqu'on broie du chlorhydrate de névrine parfaitement sec avec du chlorure d'acétyle, il se convertit en une masse sirupeuse. Celle-ci a été dissoute dans l'eau, et la solution a été précipitée par le chlorure d'or. Le précipité formé est beaucoup plus pâle que celui qui renferme la névrine, et se dissout plus difficilement dans l'eau. Il se dépose de l'eau chaude en grains ou en prismes groupés en mamelons. Il renferme



Cette combinaison aurique renferme donc une névrine dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par l'acétyle. Cela prouve que la névrine elle-même renferme le groupe hydroxéthylène  $(\text{C}^2\text{H}_4, \text{OH})$ .

Sur la névrine et sur la sincaline, par MM. A. CLAUß  
et C. KEESE (1).

La sincaline, qui est un dérivé de la sinapine, possède la même composition que la névrine qui, d'après les recherches de M. Dybkowsky (Voy. Bull. Soc. Chim., VIII, 59. Juillet 1867), est identique avec la choline; suivant les recherches des auteurs, il est très-probable que la sincaline est aussi identique avec la névrine. Pour extraire la névrine, ils traitent le cerveau, non par de l'éther, mais par un mélange à vo-

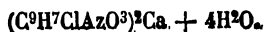
(1) Journal für praktische Chemie, t. CV, p. 24 (1867), no 17.

lumes égaux d'alcool et d'éther, ajoutent de la baryte concentrée à l'extrait et chassent ensuite l'alcool et l'éther, au bain-marie; en prolongeant la distillation pendant 24 heures, on précipite l'excès de baryte par de l'acide carbonique, on évapore la liqueur filtrée à consistance sirupeuse et on reprend par de l'alcool absolu. Cette solution alcoolique donne avec le chlorure de platine un précipité de chloroplatinate de névrine qu'on peut faire cristalliser dans l'eau et qui présente la forme qu'affecte de préférence le chloroplatinate de sincaline. Les chloraurates de ces deux bases sont tout à fait semblables, les sels se comportent de même, les uns et les autres, sous l'influence de la chaleur; on retrouve toujours l'odeur de la triméthylamine. Les auteurs poursuivent ces recherches pour mettre hors de doute cette identité entre la sincaline et la névrine.

## CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

**Transformation des acides aromatiques dans leur passage à travers l'organisme,** par MM. C. GRAEBE et O. SCHULZEN (1).

Après avoir pris 2 grammes d'acide chlorobenzoiïque le soir, les auteurs ont recueilli les urines du matin, les ont évaporées en consistance sirupeuse et ont traité le résidu par l'alcool. La liqueur filtrée a été évaporée, sursaturée par l'acide chlorhydrique et épuisée par l'éther. L'éther a abandonné par l'évaporation une matière oléagineuse acide, qui s'est dissoute dans l'eau chaude et s'est déposée de nouveau sous forme oléagineuse par le refroidissement. Cette matière ayant été saturée par la chaux, il s'est déposé un sel de chaux en paillettes nacrées. C'était du chlorhippurate de calcium



On s'est assuré que l'acide chlorhippurique, formé dans l'organisme avec l'acide chlorobenzoiïque, est identique avec celui que M. Otto a préparé par l'action du chlore sur l'acide hippurique.

**Acide anisérique.** — Il se forme par le passage de l'acide anisique à travers l'économie. On traite les urines comme il a été dit précédemment. On obtient un acide cristallisé en lames friables, très-solubles

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 345. [Nouv. sér., t. LXVI.] Juin 1867.

dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. C'est l'*acide anisurique*  $C^{10}H^{11}AzO^4$ . Son sel de calcium  $(C^{10}H^{10}AzO^4)_2Ca + 3H_2O$  cristallise en tables brillantes et incolores, très-solubles dans l'eau. Son sel d'argent,  $C^{10}H^{10}AgAzO^4$ , est un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer en petites lamelles groupées.

L'acide cinnamique se convertit, par son passage dans l'organisme, en acide hippurique. Il en est de même de l'acide amygdalique. L'acide phtalique paraît se convertir en un corps azoté, très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et qu'il a été impossible d'obtenir en quantité suffisante.

La tyrosine passe dans l'organisme sans s'altérer. Elle se retrouve dans les urines.

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

### Fabrication des diverses préparations d'étain, par M. Max MOESLER (1).

Le point de départ de la fabrication de la plupart des préparations d'étain est le sel d'étain ou protochlorure d'étain hydraté; on le prépare en dissolvant l'étain anglais, ou mieux encore celui de Banca, dans l'acide chlorhydrique du commerce.

*Sel d'étain.* — On commence par granuler l'étain; pour cela, on le fait fondre dans une chaudière de fonte, à une température assez élevée pour qu'un copeau de bois, plongé dans le métal en fusion, s'enflamme au moment où on l'en retire. A ce moment, on le puise avec une cuiller de fer et on le verse lentement, en filet, dans une grande barque pleine d'eau froide. La dissolution de l'étain dans l'acide chlorhydrique est effectuée dans de grandes chaudières en cuivre, chauffées à feu nu, ou mieux encore à la vapeur, au moyen d'un double fond. On peut se servir de vases en cuivre sans crainte de les attaquer si l'on prend la précaution d'y maintenir toujours un excès d'étain. Comme il faut environ 2 p. d'acide chlorhydrique pour dissoudre 1 p. d'étain, la proportion d'acide ne devra jamais être plus élevée que celle que nous venons d'indiquer, sans cela la chaudière serait attaquée. L'auteur opère d'ordinaire sur 200 kilogrammes d'étain et 350 kilogrammes d'acide à 22-23°; la réaction est très-énergique: il se dé-

(1) Dingle's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXVI, p. 38.

gage des quantités considérables d'hydrogène et d'acide chlorhydrique, aussi faut-il autant que possible opérer en plein air. Après deux jours, la solution marque 45° et l'attaque de l'étain ne se fait plus à froid; on chauffe alors peu à peu avec précaution, en ne dépassant jamais 70°; l'opération doit être arrêtée lorsque la liqueur dans la chaudière marque 75-78° B : c'est le moment le plus convenable pour l'obtention de beaux cristaux. Les solutions sont puisées dans la chaudière et abandonnées à la cristallisation dans des vases en grès ou en pierre. Comme il arrive presque toujours que cette dissolution est troublée par des flocons noirs qui s'y tiennent en suspension, il est bon d'adopter une disposition analogue à la suivante : avant de charger l'étain, on dispose dans l'intérieur de la chaudière un grand vase en grès ou en pierre qu'on supporte avec des lames d'étain ou des morceaux de verre ou de porcelaine, et dont le col doit dépasser le niveau de la chaudière; la partie inférieure de ce vase est percée de petits trous qui servent de filtres et ne laissent traverser qu'un liquide parfaitement limpide. Une fois ce vase en place, on met l'étain dans la chaudière (mais, bien entendu, pas dans le vase), puis on opère comme ci-dessus.

Après deux ou trois jours, la cristallisation est terminée; on vide les eaux-mères, on incline les vases pour que la majeure partie du liquide puisse s'écouler, puis on détache les cristaux et on les étale sur des tables de pierre, dans une étuve où l'on dirige un courant d'air chaud. Cette dessiccation doit être opérée à l'abri des rayons solaires; sans cette précaution, le sel d'étain se recouvre rapidement d'une couche d'oxychlorure qui non-seulement nuit à la beauté du produit, mais qui, vu son insolubilité, constitue évidemment une perte pour le consommateur. La dessiccation des cristaux doit être complète; s'ils restent imprégnés de leurs eaux-mères, ils se liquéfient promptement au contact de l'air en se colorant en jaune; cet accident arrive d'autant plus facilement que le sel d'étain n'est pas falsifié (V. plus loin). Les eaux-mères de cette fabrication sont utilisées soit pour faire de l'oxymuriate d'étain, soit pour produire de nouveau sel d'étain; dans ce dernier cas, on les ramène au degré voulu dans la chaudière en cuivre.

On falsifie souvent le sel d'étain au moyen de sulfate de zinc ou de sulfate de magnésie : cette fraude peut être facilement découverte en titrant le produit comme agent réducteur.

On sait que le protochlorure d'étain est décomposé par l'addition d'une certaine quantité d'eau, et qu'il ne donne une dissolution limpide qu'avec une proportion d'eau égale à trois fois son poids. Il arrive

souvent que les consommateurs ignorants de cette propriété se plaignent de son impureté; on peut facilement les contenter en ajoutant au sel d'étain du sel ammoniac.

*Oxymuriate d'étain* (bichlorure d'étain). — Le procédé le plus avantageux, d'après l'auteur, pour la préparation de ce produit, consiste à traiter les eaux-mères du sel d'étain préalablement additionnées d'acide chlorhydrique par de l'acide nitrique aussi pur que possible : la proportion d'acide chlorhydrique à ajouter varie évidemment d'après la quantité de cet acide que renferment les eaux-mères. L'auteur détermine cette proportion par une préparation d'oxymuriate faite en petit, avec les produits qui doivent servir à la fabrication en grand. Un excès d'acide chlorhydrique ne nuit pas; il vaut donc mieux en mettre trop que pas assez.

On verse dans des vases en grès la solution d'étain, marquant 60° B, et que, pour la rapidité de l'opération, il est bon de chauffer à 40°, puis on y ajoute de l'acide nitrique par petites quantités. Un seul ouvrier peut traiter une douzaine de terrines à la fois et préparer ainsi avec un aide plusieurs centaines de kilogrammes d'oxymuriate.

Chaque addition d'acide nitrique détermine une vive réaction, accompagnée d'un dégagement de vapeurs nitreuses et d'un violent bouillonnement; aussi faut-il ne remplir les vases qu'au tiers de leur hauteur. On opère ainsi avec lenteur jusqu'à ce qu'une réaction plus violente que les autres se manifeste; un dégagement tumultueux de gaz a lieu et la liqueur, qui jusqu'alors avait une couleur grisâtre, devient tout à coup parfaitement limpide et d'une couleur jaune d'or. A ce moment, la transformation totale du protochlorure en bichlorure est effectuée et ce caractère en est la meilleure indication; l'addition ultérieure d'acide nitrique ne déterminerait plus de dégagement de vapeurs nitreuses.

Par le refroidissement, la liqueur s'épaissit jusqu'à devenir de consistance butyreuse; l'auteur opère de manière à avoir des solutions de bichlorure d'étain marquant 76° B. Par le repos, elles se prennent en une masse homogène de cristaux dont la composition constante est représentée par  $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Il existe deux modifications différentes du tétrachlorure d'étain : lorsqu'on opère comme nous venons de le dire, avec des solutions récemment préparées, on obtient le tétrachlorure normal; mais si l'on emploie d'anciennes solutions de sel d'étain, ou si l'on abandonne pendant longtemps à elles-mêmes des solutions de tétrachlorure normal, il se forme du chlorure métastannique; on en reconnaît la pré-

sence à ce fait qu'un pareil chlorure, additionné d'une dissolution de sel d'étain, prend une coloration jaune sale et une consistance butyreuse qui ne disparaît que par l'addition d'acide chlorhydrique.

Pour préparer du tétrachlorure d'étain, pur et cristallisé, il faut évaporer les solutions d'oxymuriate pour en chasser l'excès d'acide chlorhydrique. Cette concentration doit se faire à une assez basse température, pour éviter la décomposition du produit et la formation d'hydrate stannique.

*Combinaison du tétrachlorure d'étain et du chlorure de sodium.*— Le chlorure stannique cristallisé du commerce est presque toujours constitué par un sel double, le chlorure stannico-sodique. Pour le préparer, l'auteur dispose sur un bain de sable deux douzaines de capsules de porcelaine, renfermant chacune 3<sup>kil</sup>,500 d'oxymuriate à 70° B. On élève la température de ces solutions jusque vers leur point d'ébullition, sans toutefois l'atteindre, et on y ajoute peu à peu 2 kilogrammes de chlorure de sodium pur. Lorsqu'une goutte de ce mélange pris au bout d'une baguette de verre se solidifie rapidement et complètement, on retire les capsules du feu et on en verse le contenu dans des chaudières de fonte émaillée garnies à l'intérieur de papier parchemin. Après une demi-heure le tout se prend en masse; on vide les chaudières avec ce papier et on enlève ce dernier, qui peut servir à nouveau. Le produit ainsi préparé renferme 5 molécules d'eau: il est blanc, très-soluble dans l'eau; il présente une cassure cristalline et se transforme, après une longue exposition à l'air, en un liquide épais et complètement incolore. Dans la préparation de ce produit, plus les solutions d'oxymuriate sont concentrées, moins il y a de danger de les altérer lorsque, par inadvertance de l'ouvrier, la température monte jusqu'à l'ébullition.

On prépare une combinaison de tétrachlorure d'étain et de sel ammoniac employée quelquefois dans l'impression des tissus, en ajoutant une solution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque à une solution concentrée d'oxymuriate. Le précipité blanc, cristallin, qui se forme alors, est recueilli et séché dans des étuves à air chaud et convenablement emballé.

*Oxymuriate d'étain liquide.*— L'auteur prépare ce produit en mélangeant peu à peu 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 68° à 7<sup>lit</sup>,50 d'une solution de sel d'étain à 60°, étendue de 5 kilogrammes d'acide chlorhydrique. Ce mélange, chauffé au bain-marie à 100°, est additionné de 1<sup>lit</sup>,125 de nitrate de soude pulvérisé; ce sel ne doit être ajouté que petit à petit et en attendant chaque fois que la réaction soit cal-

mée. On opère du reste comme pour l'oxymuriate solide. La solution ainsi préparée marque à froid 60°.

Certains fabricants préparent leur oxymuriate cristallisé par l'évaporation de cette solution. L'auteur pense que ce n'est pas avantageux, parce que la présence du sulfate de soude rend le produit moins soluble dans l'eau, et que, d'autre part, on a toujours à craindre, en chauffant longtemps le sulfate de soude avec le chlorure d'étain, de précipiter de l'hydrate d'étain.

*Composition d'étain.* — Dans un mélange, constamment refroidi, de 2 parties d'acide muriatique à 23° et d'une partie d'acide nitrique à 36°, on ajoute peu à peu de l'étain grenailé, en évitant toute réaction énergique et toute élévation de température; tant qu'il s'en dissout, la liqueur saturée marque 45° B.

Les *cendres d'étain* qu'on emploie quelquefois pour le polissage sont préparées comme il suit : on dissout à chaud, dans l'acide chlorhydrique, les résidus de la fabrication du sel d'étain, et on précipite cette solution, convenablement étendue, avec du carbonate de chaux ou de soude; le précipité est séché, légèrement calciné, puis lavé avec soin et de nouveau séché.

**Sur le sel d'étain; par M. GERLACH (1).**

L'auteur rappelle que, d'après Berzelius, le sel d'étain cristallise avec une molécule d'eau; d'après Penny et d'après Henry, avec 2; d'après Turner, avec 3, et enfin que M. Scheurer-Kestner, dans une espèce particulière de sel d'étain, en a trouvé 4.

Lorsque le sel d'étain est parfaitement pur, il cristallise en longues aiguilles appartenant au système rhombique, qui atteignent souvent 2 à 3 lignes d'épaisseur et plusieurs ponces de longueur. Mais lorsqu'il renferme un peu d'oxyde d'étain, il cristallise en petites aiguilles soyeuses, qui constituent d'ordinaire le produit commercial. Enfin, lorsqu'il renferme encore plus d'oxyde d'étain, il se dépose en lames feuilletées. Tous ces cristaux, quelle qu'en soit la forme, ont la même composition; ils renferment tous 2 molécules d'eau.

L'auteur donne ensuite une table du poids spécifique des solutions aqueuses de sel d'étain, pour laquelle nous renvoyons le lecteur au mémoire original.

La combinaison de chlorure stanneux et de chlorure stannique, décrite par Thomson, n'existe pas d'après M. Gerlach. Lorsqu'on fait cris-

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, CLXXVI, p. 131.



talliser un mélange d'un équivalent de chacun de ces sels, on ne recueille que des cristaux de chlorure stanneux ; le chlorure stannique reste en dissolution.

M. Scheurer-Kestner a montré, en 1860, qu'en dissolvant de l'oxyde stanneux dans du chlorure stannique on obtient un oxychlorure stannique et du chlorure stanneux qui, dans ces conditions, cristallise avec 4 molécules d'eau. L'auteur a vainement tenté de reproduire ces cristaux. En traitant 2 équivalents de chlorure stannique par un équivalent de carbonate de plomb, on forme du chlorure de plomb, de l'oxychlorure stannique, en même temps que l'acide carbonique est mis en liberté. Après filtration, l'auteur ajoute 1 équivalent de sel d'étain qui détermine une coloration brune et qui se dépose de la solution, en écailles, à 2 molécules d'eau.

On sait que, d'après M. Fremy, l'acide métastannique forme avec l'oxyde stanneux une combinaison jaune. L'auteur a préparé une combinaison analogue, également colorée en jaune-brun, avec l'acide stannique ordinaire, et il trouve ainsi l'explication de la coloration brune que prennent les solutions anciennes de sel d'étain, abandonnées au contact de l'air où elles s'oxydent partiellement.

M. Gerlach signale ensuite le fait observé également par M. Roesler, à savoir que les solutions anciennes de tétrachlorure d'étain se colorent en jaune au contact du sel d'étain, sans doute à cause de la transformation du chlorure stannique en chlorure métastannique.

On sait que l'étain est complètement précipité de ses solutions acides par le zinc. Le fer ne précipite l'étain que de ses solutions neutres ; mais le fer est lui-même précipité de ses solutions par un grand excès d'étain. Le précipité cristallin renferme, d'après M. Nœllner,  $\text{Fe} + 2\text{Sn}$ . Le manganèse se comporte comme le fer et peut être précipité de ses solutions par un excès d'étain, probablement combiné avec de l'étain comme dans le cas du fer. L'étain en solution acide est précipité par le plomb ; le plomb en solution alcaline est précipité par l'étain ; on peut ainsi préparer le stannate de soude. (Braun et Haefely.)

#### Utilisation des scories, par M. CRAWSHAY (1).

L'auteur a inventé un nouveau procédé pour extraire des scories le fer qu'elles renferment encore. Le fourneau qu'il emploie est semblable aux fourneaux de fusion ordinaires, ou un peu plus petit que les cubilots généralement employés. On le chauffe à une haute tempé-

(1) *Ann. du gén. civil*, 1867, p. 538.

rature, et on le charge alors avec : une tonne de fonte en gueuse, une tonne de scories, 200 kilogrammes d'argile, 250 kilogrammes de chaux et 500 kilogrammes de coke. Si les scories sont riches en fer, comme celles de l'affinage, par exemple, on pourra retirer des quantités ci-dessus indiquées 1,500 kilogrammes de fonte, que l'on pourra immédiatement porter au puddlage.

**Fabrication du fer doux, par M. TROOST (1).**

La fonte, placée dans un creuset de chaux vive, est fondue par la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène. A ce moment, on augmente la proportion d'oxygène de manière à brûler le carbone, le silicium et le soufre. Le laitier, ainsi formé, est absorbé peu à peu par la matière du creuset. Puis le gaz se porte sur le fer lui-même en produisant une température suffisante pour fondre le culot de fer restant. On obtient ainsi du fer d'une grande pureté.

**Emploi de la naphthaline, par M. Eugène PELOUE (2).**

L'auteur recommande l'emploi de la naphthaline pour préserver les plantes de l'attaque des insectes. Elle ne les détruit pas, mais les fait fuir. Cet agent n'a besoin d'être employé qu'en très-petites doses et peut ainsi rendre de grands services à l'agriculture.

**Préparation des engrais, par M. BOUCHERIE (3).**

M. Boucherie a recherché s'il ne serait pas possible d'utiliser comme engrais les cadavres entiers des animaux au lieu de les laisser détruire par la décomposition spontanée. Il propose de traiter les corps morts par de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout toutes les chairs, les muscles et les tendons. Si l'action est prolongée, les os eux-mêmes sont attaqués. Le liquide ainsi obtenu est inodore, imputrescible et renferme toute la partie utile du cadavre. Si, ensuite, on l'emploie à dissoudre du phosphate de chaux naturel, il donne pour résultat un engrais complet.

**Dépôt galvanique du fer, par M. BALIANO (4).**

Si on sépare l'une de l'autre deux lames de fer par une lame de verre perpendiculaire à leur surface contre laquelle elle est fortement

(1) *Bullet. de la Soc. d'encourag.*, août 1867, p. 548.

(2) *Bullet. de la Soc. d'encourag.*, nov. 1867, p. 737.

(3) *Bullet. de la Soc. d'encourag.*, nov. 1845, p. 737.

(4) *Bullet. de la Soc. d'encourag.*, oct. 1867, p. 674.

pressée, si on plonge le tout dans un bain d'acétate de fer additionné de quelques grammes d'acide phosphorique et de quelques fragments de phosphore, on voit au bout d'un certain temps le fer métallique se déposer sur la lame suspendue au pôle négatif, en bandes parallèles aux deux côtés de la lame de verre, de manière à former des sillons alternativement creux et saillants. Le même phénomène se produit lorsque la section de la lame de verre parallèlement aux lames de fer est une ligne courbe et contournée. D'après l'auteur, ce curieux dépôt se rattache à l'état vibratoire des molécules matérielles, produit par le courant électrique et accompagnant le transport du métal sur le pôle négatif; les bandes creuses sont les lignes nodales de cet état vibratoire troublé par la présence de la lame de verre. L'industrie pourra sans doute tirer parti de ce genre de dépôt pour la reproduction des dessins propres au damasquinage, au moyen de matrices de compression formées d'une matière impropre au passage de l'électricité.

**Utilisation des eaux des égouts de Paris, par M. DUMAS (1).**

M. Dumas fait connaître les résultats auxquels on est arrivé pour la purification et le bon emploi des eaux des égouts de Paris.

Ces eaux, dont le volume actuel est de 100,000 mètres cubes par jour, ont été jusqu'ici perdues. Elles sont la cause d'incommodités très-grandes pour les populations riveraines.

Les essais, qui sont en train depuis quelques mois, consistent à recueillir ces eaux dans de vastes bassins et à les mélanger avec du sulfate d'alumine, dont la valeur est de 1 centime environ par mètre cube. La précipitation est très-prompte et fournit 3 kilogrammes d'engrais solide par mètre cube; ce produit renferme tout l'acide phosphorique et les neuf dixièmes des matières azotées et organiques renfermées dans les eaux traitées: il constitue un excellent engrais.

L'eau décantée, *eau blonde*, peut être maintenant impunément jetée dans la Seine, mais elle présente une certaine valeur puisqu'elle renferme encore quelques matières azotées et la totalité des sels alcalins que renfermaient les eaux impures; elle pourra donc être employée avec succès à l'irrigation des terres, sur lesquelles elle a une action très-fertilisante.

(1) *Bullet. de la Soc. d'encourag.*, sept. 1867, p. 609.

**Fabrication des poudres métalliques, par M. Rud. WAGNER (1).**

M. Wagner, dans un long article plein d'intérêt, fait l'historique de la découverte des poudres métalliques, indique l'état actuel de la question et donne une description des méthodes mécaniques et chimiques par lesquelles on les produit actuellement. Nous avons, dans ce recueil, donné au fur et à mesure de leur apparition les divers procédés qui ont été indiqués pour la préparation de ces couleurs. L'espace nous manque pour donner la traduction du mémoire de M. Wagner, que nous avons cependant tenu à ne pas passer sous silence.

**Désinfection des huiles minérales, par M. Rud. WAGNER (2).**

L'auteur indique, comme moyen de désinfection des huiles minérales, l'emploi du plombite de sodium (dissolution d'oxyde de plomb dans la soude caustique).

**Sur la teneur des pommes de terre en fécule (3).**

La proportion de fécule renfermée dans les pommes de terre augmente notablement, alors même que ces pommes de terre sont arrachées du sol et dépouillées de leurs feuilles : ce n'est qu'à la fin de décembre ou au mois de janvier que la quantité maximum de fécule est atteinte ; ce maximum est égal à 17, la quantité de fécule qui existe au moment de la récolte étant 10.

La fécule ne se transforme, dans la pomme de terre, en dextrine, puis en sucre, qu'au moment où la germination commence, c'est-à-dire au printemps.

**Sur le fer bronzé, par M. TUCKER (4).**

L'inventeur a donné ce nom de *fer bronzé* à de la fonte préparée d'une façon spéciale et qui imite parfaitement le bronze, quoiqu'elle ne soit recouverte ni de cuivre, ni d'aucun alliage métallique. On l'obtient en procédant comme il suit : les objets de fonte, nettoyés avec le plus grand soin, sont recouverts bien uniformément d'une très-

(1) *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CLXXVI, p. 463.

(2) *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CLXXIV, p. 482.

(3) *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CLXXIV, p. 482.

(4) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXXIV, p. 403.

légère couche d'une huile végétale (*vegetable oil*) ; puis, ainsi préparés, ils sont soumis à l'action d'une haute température dans un fourneau qui doit être chauffé jusqu'au point où l'huile se décompose, tout en ne charbonnant point ; cette température correspond sensiblement à celle où la fonte ordinaire prend une coloration bleue. Dans ces conditions, le fer s'oxyde en même temps que l'huile se décompose, et il en résulte la formation à la surface de la fonte d'une légère couche d'oxyde brun, qui adhère au métal d'une façon très-persistante, le préserve de toute altération ultérieure, et lui communique l'éclat et l'apparence du véritable bronze. Cette imitation de bronze est très-économique, et permet, vu la facilité avec laquelle la fonte se moule, de produire des objets d'une très-grande délicatesse.

**Influence des émanations provenant des fabriques de sucre, sur les cours d'eau avoisinants, par M. HEINTZ (1).**

M. Kühn, à Halle, a montré, il y a déjà longtemps, que les émanations provenant des sucreries, des raffineries de sucre, et en général de tous les établissements où l'on fait fermenter de grandes masses de liqueurs, exercent sur les cours d'eau avoisinants une influence très-remarquable. Ces émanations, chargées de germes et de spores, déterminent la formation d'abondantes végétations dans ces cours d'eau, qui en sont infectés à de très-grandes distances. M. Heintz a constaté que quand ces eaux renferment des sulfates, ce qui est presque toujours le cas, il s'y produit de fortes proportions d'hydrogène sulfuré, ainsi que des dépôts de soufre et de sulfure de fer pour peu que l'eau soit légèrement ferrugineuse. Ce résultat exerce une action désastreuse au point de vue de la salubrité, et détruit les poissons qui existaient auparavant dans les cours d'eau.

**Fabrication des savons transparents, par M. G. PAYNE (2).**

Le moyen usité jusqu'ici pour fabriquer des savons de toilette transparents consiste à dissoudre le savon ordinaire, préalablement desséché, dans de l'alcool, et à faire évaporer le dissolvant ; on obtient ainsi des savons très-beaux, mais dont le prix de revient est élevé. L'auteur arrive à un résultat aussi avantageux en mélangeant de la glycérine au savon ; on fait un mélange par parties égales de savon sec et de glycérine, et on le chauffe pendant quelques heures dans une

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXXIV, p. 408.

(2) *Annales du génie civil*, nov. 1867, p. 738.

chaudière en cuivre, en brassant fréquemment. La solution, étant effectuée, est coulée dans des moules où elle se prend en masse par le refroidissement ; on peut alors découper ce savon transparent et lui donner la forme voulue par les moyens usités d'ordinaire.

**Extraction de l'ammoniaque des eaux des égouts, des usines, etc.,**  
par MM. COSTE et TAUPIN DE MOGNAY (1).

Les eaux des égouts, les urines, beaucoup d'eaux provenant d'usines de produits chimiques, etc., contiennent de très-fortes proportions d'ammoniaque, dont l'extraction par les procédés ordinaires entraînerait à des frais beaucoup trop considérables pour qu'on ait pu y songer. Les auteurs proposent de précipiter l'ammoniaque contenue dans ces eaux, à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Il suffit pour cela d'y introduire, avec de la magnésie, un phosphate acide soluble ou de l'acide phosphorique : le phosphate de magnésie qu'on trouve maintenant dans le commerce remplit parfaitement le but proposé. Les eaux ainsi traitées laissent déposer le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, qui est recueilli, lavé, séché, puis mélangé de chaux et calciné dans des cornues analogues à celles qui servent dans la fabrication du gaz.

Le résidu de cette distillation consiste en un mélange de phosphate de chaux et de phosphate de magnésie, que l'agriculteur pourra utiliser avec avantage.

**Pouvoir éclairant de diverses substances,** par M. FRANKLAND (2).

L'huile de paraffine de Young a été prise comme unité : 1 gallon de cette huile = 4<sup>lit</sup>,543 possède un pouvoir éclairant égal à celui de 5<sup>k</sup>,824 de pétrole, de 8<sup>k</sup>,444 de bougies de paraffine, de 10<sup>k</sup>,400 de bougies de blanc de baleine, de 11<sup>k</sup>,98 de bougies de cire, de 12<sup>k</sup>,53 de bougies de stéarine, et de 17<sup>k</sup>,80 de chandelle de suif.

**Expériences sur le procédé de M. Dubrunfaut, relatif au traitement des mélasses,** par M. WALKHOFF (3).

On sait que le procédé de M. Dubrunfaut consiste à soumettre les mélasses à l'action d'un dialyseur formé de papier parchemin. Les

(1) *Annales du génie civil*, déc. 1867, p. 807.

(2) *Annales du génie civil*, déc. 1867, p. 810.

(3) *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CLXXVI, p. 44.

substances salines, traversant ce papier plus rapidement que le sucre, permettent d'obtenir dans l'intérieur du dialyseur une liqueur qui est de nouveau susceptible de cristalliser.

Les expériences de M. Walkhoff ont porté spécialement sur la température à laquelle il est convenable d'opérer; les observations qu'il décrit avec détail dans le recueil d'où nous extrayons cette note, prouvent : 1° que l'élévation de la température favorise considérablement l'opération; dans une mélasse renfermant du sucre et des sels dans la proportion de 48 à 10, la proportion de sucre augmente de telle sorte qu'en dialysant

|             |                                 |
|-------------|---------------------------------|
| à 16 à 18°, | elle devient comme 56 est à 10, |
| à 60 à 62°, | — 64 est à 10;                  |

2° que les sels sont éliminés dans une proportion bien plus considérable que le sucre; 3° que les matières organiques non sucrées sont surtout éliminées à une haute température, soit 60 à 62°; à 45°, 28 p. 0/0 seulement de ces matières sont dialysées, tandis qu'à 60 à 62°, il y en a 54,3.

La nature du papier influe notablement sur la réussite des opérations : le meilleur papier est fabriqué à Vienne, au moyen de deux feuilles minces, qu'on réunit l'une à l'autre.

#### Fabrication du vinaigre, par M. ARTUS (1).

Les fabricants se plaignent et avec raison, d'après l'auteur, que l'acétification de l'alcool est très-irrégulière, et est loin de donner les résultats qu'indique la théorie. Il propose le moyen suivant, industriellement très-avantageux en ce qu'il hâte la transformation de l'alcool, la rend plus complète et plus régulière, tout en communiquant au vinaigre un parfum agréable. Il dissout 16 grammes de chlorure de platine sec dans 2<sup>k</sup>500 d'alcool, verse cette solution sur 1<sup>k</sup>500 de menus fragments de charbon de bois et soumet le tout à la calcination; ce charbon *platiné* est ensuite adapté à la partie supérieure d'un appareil à vinaigre. Il peut servir pendant cinq semaines environ; après ce laps de temps, on le calcine de nouveau et il reprend alors toutes ses propriétés.

(1) *Artus Vierteljahrschrift für technische Chemie*, et *Dingler's Polytechn. Journ.*, t. CLXXVI, p. 158.

**Préparation d'un vernis noir, au moyen du résidu de la fabrication du gaz d'éclairage, par M. LUNGE (1).**

Ce vernis qui, d'après l'auteur, est éminemment propre à recouvrir le fer et le préserver de la rouille, est tout simplement une dissolution de brai dans les huiles de houille; il diffère du goudron en ce qu'il ne renferme plus d'eau, d'ammoniaque, de phénol, etc.

Pour le préparer, on distille le goudron, et quand la majeure partie des produits volatils a disparu, on arrête l'opération et on ajoute au résidu de la distillation, des huiles lourdes, ou, quand on veut avoir un vernis se séchant promptement, des huiles légères ou du naphthé.

**Sur les méthodes d'analyse suivies dans les fabriques de produits chimiques, par M. LUNGE (2).**

Les procédés d'analyse usités dans les laboratoires de chimie pure sont, en général, différents de ceux qu'il convient d'employer dans une fabrique de produits chimiques; le point de vue auquel on se place dans les deux cas est en effet différent: dans le premier cas on recherche la composition exacte d'une substance; dans le second cas il s'agit d'établir sa valeur commerciale, et si les titres commerciaux de cette substance varient dans telle ou telle proportion, il est évident que la recherche d'une approximation plus grande occasionnerait au chimiste une pure perte de temps sans aucun avantage. D'autre part, beaucoup d'essais, comme par exemple l'essai d'une soude brute, n'offrent d'intérêt que s'ils sont faits avec une grande rapidité.

Le chimiste industriel, au commencement de sa carrière, se trouve très-souvent embarrassé pour choisir, au milieu des nombreux procédés d'analyse actuellement connus, celui qui sera le plus avantageux dans tel ou tel cas: l'auteur, dans son mémoire, indique les moyens les plus prompts et les plus utiles que sa pratique lui a fait connaître pour le dosage et l'analyse des substances employées ou produites dans la fabrication des produits chimiques, soude, acide sulfurique, etc.

**A. — Matières premières de la fabrication de la soude et de l'acide sulfurique.**

1. *Soufre.* — Si l'échantillon est humide, on dose l'eau à 100°, puis on en pèse 10 grammes, qu'on dispose dans une capsule de porcelaine tarée; on allume le soufre, on en détermine la combustion complète, puis on pèse de nouveau.

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXXXVI, p. 232.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXXXVI, p. 205.



2. *Pyrites*. — Il n'existe malheureusement pas de procédé rapide de dosage du soufre dans les pyrites : le procédé de M. Pelouze qui consiste à calciner un mélange de pyrites, de carbonate de sodium et de chlorate de potassium, à épuiser le résidu de la calcination et en déterminer le titre alcalimétrique (1), donne des résultats très-peu exacts et très-peu concordants ; il n'est même pas applicable pour le dosage des résidus de pyrites. L'auteur a recours à la voie humide : 1 gramme de minéral finement pulvérisé est traité à chaud par de l'acide azotique fumant ( $D = 1,50$ ) ; l'attaque ne se fait bien qu'à l'ébullition, et c'est pour cela que cette concentration de l'acide est nécessaire, car si l'acide est plus étendu son point d'ébullition pourra être assez élevé pour faire fondre le soufre ; lorsque la majeure partie de l'acide est évaporée, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on chauffe de nouveau ; le soufre disparaît alors en peu d'instants ; on évapore à siccité, ce qui est fréquemment nécessaire pour l'attaque complète des pyrites, puis on reprend par un peu d'acide chlorhydrique chaud pour que l'acide azotique soit bien positivement éliminé, on étend, on filtre et on précipite par le chlorure de baryum. L'évaporation à siccité ne donne jamais lieu à une perte d'acide sulfurique lorsqu'elle est faite avec soin au bain de sable. L'expulsion de l'acide azotique est indispensable, car les chiffres trouvés sont, sans cette précaution, toujours trop élevés ; on sait que le chlorure de baryum lui-même n'est enlevé qu'avec difficulté du sulfate de baryum ; sa présence est accusée d'une façon très-nette par l'aspect du précipité calciné qui, dans ce cas, est toujours plus ou moins fondu.

L'auteur recommande, pour recueillir le précipité de sulfate de baryum, l'emploi de papier Berzelius épais qui, dit-il, retient les plus petites traces de précipité, alors même que la liqueur est encore louche ; mais comme ce papier filtre avec une extrême lenteur, il est bon de se servir de la disposition indiquée par M. Piccard et qui consiste à terminer l'entonnoir par un tube assez long faisant un tour sur lui-même, de manière à produire une aspiration. En opérant ainsi, on arrive très-promptement à la fin de l'analyse.

Lorsque les pyrites renfermant du plomb se trouvent dans le résidu à l'état de sulfate, on ne doit pas tenir compte de cet acide sulfurique.

Lorsqu'elles renferment du zinc, on a coutume de retirer de la quantité de soufre trouvée celle qui se trouvait unie à ce métal, parce que

(1) *Comptes rendus*, t. LIII, p. 685.

dans la fabrication ce soufre est en général perdu. Ce cas ne se présente du reste que pour les pyrites cuivreuses, pour lesquelles il faut utiliser les procédés ordinaires d'analyse minérale; quand ces dosages se présentent fréquemment, on se sert de la méthode du cyanure de potassium; si elles ne se présentent que rarement, on précipite le cuivre par le zinc, en ayant soin d'opérer en l'absence d'acide azotique; ce dernier, même avec un grand excès de zinc, empêchant la précipitation complète du cuivre.

3. *Nitrate de sodium* (salpêtre du Chili). — On dose, non pas le nitrate, mais les impuretés qui l'accompagnent; on pèse, par exemple, 10 grammes de salpêtre, on le sèche à 100° et on pèse de nouveau; puis on dissout dans l'eau et on partage la solution en plusieurs parties, dans lesquelles on cherche d'abord le chlorure de sodium, au moyen de la liqueur titrée d'argent avec le chromate de potassium comme indicateur; puis l'acide sulfurique, que l'auteur dose d'après l'intensité plus ou moins grande du trouble qu'y produit le chlorure de baryum (voir l'essai de la soude brute). Le résidu insoluble dans l'eau est recueilli, séché et pesé: il se compose principalement de sable. Les impuretés renfermées dans le salpêtre, y compris l'humidité, sont désignées en Angleterre au moyen de degrés de *réfraction*: un salpêtre de 3 1/2 degrés de réfraction renferme par conséquent 96 1/2.°/° de nitrate de sodium pur.

4. *Sel marin*. — La composition du sel marin est généralement connue par son origine: les seules analyses qui se présentent quelquefois sont un dosage d'humidité ou la recherche de l'acide azotique.

5. *Craie et Chaux*. — Leur origine indique également leur composition: les substances ne doivent renfermer que des traces de fer, de silice et de magnésie; elles doivent donc se dissoudre en totalité dans l'acide chlorhydrique, et ne donner avec la prussiate de potasse, avec l'oxalate d'ammoniaque et le phosphate de soude que des précipités sans importance. La chaux doit, quand on l'éteint, se déliter avec facilité et donner une poudre parfaitement blanche. On ne doit pas, au couteau, y sentir de sable.

6. *Charbon* (pour la soude brute). — On y dose les cendres dans une moufle.

7. *Peroxyde de manganèse*. — On y dose l'eau, l'acide carbonique et le peroxyde lui-même.

Le dosage de l'eau doit être effectué à 110-115°; on ne peut être sûr du résultat qu'après deux pesées successives: il faut faire cette analyse sur du minerai en fragments, car il perd de son humidité par la pul-

vérification. L'auteur a eu entre les mains du manganèse renfermant jusqu'à 20 % d'eau.

Le dosage de l'acide carbonique est devenu indispensable aujourd'hui, parce qu'il n'est pas rare de trouver dans les manganèses actuels des proportions de carbonate de calcium qui vont jusqu'à 25 % du poids du minerai. On le dose dans la même opération que celle qui donne la richesse du minerai en peroxyde : l'auteur suit indifféremment la méthode de Frésenius-Will ou celle de Bunsen ; pour la première il donne la préférence à l'appareil de Mohr. On verse dans le ballon la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire, et on pèse ; puis on y verse le poids voulu de peroxyde de manganèse et l'on observe s'il y a un dégagement de gaz ; s'il n'y en a pas, et que par conséquent on soit certain de l'absence de carbonate, on passe outre : si, au contraire, il y a dégagement d'acide carbonique, on chauffe à une douce température, puis, quand la réaction est terminée, on laisse le tout se refroidir, on chasse l'acide carbonique au moyen d'un courant d'air, et on pèse de nouveau ; on obtient ainsi le poids de l'acide carbonique, puis on verse dans l'appareil 4 à 5 grammes d'acide oxalique, et on termine l'opération comme d'ordinaire. Les résultats donnés par la méthode de Frésenius et Will sont généralement de  $1/2$  % plus faibles que ceux donnés par la méthode de Bunsen.

Lorsqu'on se sert de cette dernière méthode il faut y introduire une petite modification : l'auteur a observé que, lorsqu'on chauffe pendant quelque temps de l'acide chlorhydrique pur et qu'on reçoit le gaz dans une solution d'iodure de potassium pur, une petite quantité d'iode prend néanmoins naissance, et qu'il faut quelques gouttes d'hyposulfite de sodium pour décolorer la liqueur ; comme ces conditions sont celles du procédé de Bunsen, il faut avant le titrage du manganèse faire une première expérience dans les mêmes conditions avec la même quantité d'acide chlorhydrique, et établir la quantité d'hyposulfite nécessaire à la décoloration de la solution d'iodure ; ultérieurement alors, dans le titrage du manganèse, on retranche cette même proportion d'hyposulfite. — L'auteur recommande dans cet essai l'emploi de l'appareil de Mohr, mais supprime le bouchon qui réunit le ballon au tube de dégagement et le remplace par un simple tube de caoutchouc, en disposant les choses de telle sorte que le col du ballon et le tube de dégagement soient aussi rapprochés que possible.

#### B. — Produits fabriqués.

L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique sont presque toujours

essayés uniquement au point de vue de leur richesse; leur degré aréométrique indique cette richesse: il arrive cependant quelquefois qu'on demande davantage.

1. *Acide sulfurique.* — Cet acide doit, pour certains usages, ne pas renfermer d'arsenic: son mode de fabrication indique, sans qu'on soit obligé de l'essayer, s'il est oui ou non dans de telles conditions; en Angleterre on distingue l'acide sulfurique en *pyrite's acid* et en *brimstone acid* (acide du soufre).

Pour essayer si l'acide sulfurique renferme des combinaisons azotées, le moyen le plus certain est l'emploi du sulfate ferreux: la dissolution d'indigo, pouvant être décolorée par l'acide sulfureux, n'est employée qu'après ce premier essai, pour doser la quantité de ces combinaisons azotées.

Le chimiste attaché à une fabrique d'acide sulfurique est tenu de pouvoir établir fréquemment (dans certains établissements, tous les jours), la quantité d'acide à un titre commercial, soit 60 ou 66° qui existe dans les diverses chambres de plomb. Étant donnée la capacité de chambre, on peut facilement connaître le volume d'acide qu'elle renferme; en multipliant par le poids spécifique, on obtient le poids réel de cet acide, et de là on peut calculer la quantité d'acide normal, à laquelle ce poids correspond. Pour faciliter ces calculs, l'auteur a dressé la table suivante, qui pour chaque degré aréométrique donne le chiffre par lequel il faut multiplier le volume d'acide à ce degré pour connaître le poids d'acide à 60 ou 66° auquel il correspond.

| Degrés<br>Baumé. | Facteur<br>pour 60°. | Facteur<br>pour 66°. | Degrés<br>Baumé. | Facteur<br>pour 60°. | Facteur<br>pour 66°. | Degrés<br>Baumé. | Facteur<br>pour 60°. | Facteur<br>pour 66°. |
|------------------|----------------------|----------------------|------------------|----------------------|----------------------|------------------|----------------------|----------------------|
| 20               | 0.330                | 0.280                | 35               | 0.706                | 0.596                | 50               | 1.233                | 1.041                |
| 21               | 0.353                | 0.287                | 36               | 0.734                | 0.619                | 51               | 1.260                | 1.070                |
| 22               | 0.378                | 0.316                | 37               | 0.770                | 0.649                | 52               | 1.319                | 1.112                |
| 23               | 0.396                | 0.335                | 38               | 0.798                | 0.674                | 53               | 1.363                | 1.151                |
| 24               | 0.418                | 0.353                | 39               | 0.829                | 0.700                | 54               | 1.410                | 1.188                |
| 25               | 0.442                | 0.374                | 40               | 0.863                | 0.723                | 55               | 1.460                | 1.232                |
| 26               | 0.463                | 0.391                | 41               | 0.897                | 0.758                | 56               | 1.509                | 1.275                |
| 27               | 0.488                | 0.414                | 42               | 0.929                | 0.784                | 57               | 1.563                | 1.321                |
| 28               | 0.512                | 0.433                | 43               | 0.970                | 0.818                | 58               | 1.616                | 1.365                |
| 29               | 0.538                | 0.453                | 44               | 1.001                | 0.845                | 59               | 1.670                | 1.409                |
| 30               | 0.563                | 0.477                | 45               | 1.034                | 0.883                | 60               | 1.714                | 1.453                |
| 31               | 0.589                | 0.498                | 46               | 1.075                | 0.907                | 61               | 1.762                | 1.502                |
| 32               | 0.622                | 0.525                | 47               | 1.114                | 0.940                | 62               | 1.853                | 1.566                |
| 33               | 0.648                | 0.545                | 48               | 1.172                | 0.973                | 63               | 2.023                | 1.623                |
| 34               | 0.677                | 0.572                | 49               | 1.196                | 1.010                | 64               | 2.000                | 1.701                |
|                  |                      |                      |                  |                      |                      | 65               | 2.100                | 1.773                |

Etant donnés, par exemple, 24,350 litres à 49° Baumé, on multiplie 24,350 par 1,196 et l'on trouve 29,123 kilogrammes à 60°.

2. *Acide chlorhydrique*. — Sa force est indiquée par l'aréomètre. Celui de Twaddell, usité en Angleterre, présente, pour ce cas spécial, cet avantage que tous ses degrés correspondent presque exactement à la teneur de l'acide muriatique en gaz chlorhydrique dissous. On reconnaît la présence de l'arsenic dans l'acide muriatique, comme pour l'acide sulfurique. — Pour voir s'il renferme de l'acide sulfurique, on a recours au chlorure de baryum, et pour le doser on se base sur le trouble plus ou moins intense que ce réactif produit. (Voir l'essai de la soude brute.)

3. *Chlorure de chaux*. — L'auteur se sert, de préférence, pour titrer le chlorure de chaux, de la méthode de Penot, à l'arsénite de sodium avec le papier ioduré comme indicateur. En employant de l'acide arsénieux et de la soude parfaitement purs, on peut être certain de ce réactif pendant plusieurs années. Le procédé de Wagner à l'hyposulfite de sodium est certainement aussi exact que celui de Penot, mais il est plus désagréable à cause des précautions qu'on est obligé de prendre pour aciduler la liqueur. Le même papier ioduré peut servir presque indéfiniment, puisqu'il suffit de le laisser quelques heures à l'air pour que la tache d'iode disparaisse.

En Angleterre, on ne se sert que de la méthode de Graham-Otto, qui, outre le temps et les précautions qu'elle nécessite, présente encore cet inconvénient que si, par accident, on dépasse le point voulu, l'essai est à recommencer, tandis qu'avec les autres méthodes on peut revenir sur ses pas au moyen d'une solution d'iode.

En Angleterre, on vend le chlorure de chaux avec un titre minimum en chlore actif; dans les bonnes usines, ce produit renferme 37 à 39 et même 40 p.  $\frac{0}{100}$  de chlore, au moment où il sort de fabrication (l'auteur insiste sur ce point, parce que, dit-il, d'après Graham-Otto, le chlorure de chaux ne peut renfermer que 32 p.  $\frac{0}{100}$  de chlore); on ne le trouve pas toujours à un titre aussi élevé parce que, comme on le voit, il arrive fréquemment que, sous l'influence d'une température élevée, de l'humidité, ou de rayons solaires, le chlorure de chaux est partiellement décomposé et son degré abaissé.

4. *Sulfate de soude*. — Ce sel, cristallisé, n'est généralement pas essayé : son aspect est un caractère suffisant. Lorsqu'on a affaire à un sulfate calciné, on opère de deux manières, selon que le produit doit être livré au commerce ou consommé par l'usine pour la fabrication de la soude.

Dans le premier cas, on pèse 10 grammes de produit, et on calcine fortement, avec addition préalable d'une petite quantité de carbonate d'ammoniaque : la différence de poids, avant et après la calcination, indique la quantité d'eau et d'acide libre. On dissout dans l'eau et on pèse le résidu insoluble, consistant généralement en oxyde de fer : enfin dans la solution on dose le chlore, au moyen du nitrate d'argent avec le chromate de potassium. Le sel de Glauber se vend avec un titre indiquant la teneur exacte en sulfate de soude.

Lorsque ce produit est destiné aux besoins de l'usine, on en pèse 10 grammes, et on les dissout dans l'eau, sans nouvelle calcination ; on dose l'acide libre avec la liqueur normale de soude ; on peut se passer dans ce titrage de teinture de tournesol, parce que le mélange devient jaune au moment de la neutralisation, par la mise en liberté de l'oxyde de fer ; en opérant ainsi, on peut se servir de la même liqueur pour doser le chlore avec le nitrate d'argent et le chromate. Un bon sel de Glauber pour la fabrication de la soude doit au plus renfermer 1 1/2 p.  $\%$  d'acide libre ( $\text{SO}^3$ ) et 1 1/2  $\%$  de chlorure de sodium : lorsqu'on ne veut en faire que des sodes de bas titres, cette quantité de sel peut cependant être plus forte.

5. *Sel de soude.* — Généralement, la pureté du sel de soude est suffisamment établie par sa couleur ; si néanmoins on veut y rechercher le sulfure de sodium, on se sert de papier imprégné de plombite de soude : si l'on veut constater l'absence de la soude caustique, on a recours au chlorure de baryum, dont un excès doit rendre la liqueur complètement neutre.

Relativement au titre du sel de soude, l'auteur montre à combien d'erreurs le procédé suivi en Angleterre donne lieu : on a l'habitude de titrer la solution du sel de soude sans la filtrer, et il en résulte, par suite de la présence du carbonate et du silicate de chaux, des erreurs qui peuvent aller jusqu'à 2 p.  $\%$  de soude NaO (c'est comme NaO que le sel de soude est titré et vendu).

D'autre part, on a l'habitude de prendre pour l'équivalent de la soude 32 et non pas 31, ce qui amène forcément des difficultés lorsque le sel de soude anglais est vendu à l'étranger, avec un titre calculé d'après cet équivalent.

6. *Soude caustique.* — On la titre comme le sel de soude : le carbonate qu'elle peut renfermer est dosé en précipitant par le chlorure de baryum, et dissolvant le carbonate précipité et bien lavé dans l'acide nitrique normal. Le sulfure y est dosé comme dans la soude brute.

7. — *Bicarbonate de soude.* — On y dose l'acide carbonique, soit avec l'appareil de Frésenius-Will, soit en dissolvant le sel dans l'eau, y ajoutant de l'ammoniaque et du chlorure de calcium, puis reprenant le précipité par l'acide normal.

C. — *Produits intermédiaires de la fabrication.*

1. *Soude brute.* — On opère sur 10 grammes et on les dissout après pulvérisation, dans de l'eau tiède : il convient de hâter cette dissolution par une agitation d'un quart d'heure, et comme, dans une fabrique de produits chimiques, on a journellement un grand nombre de ces essais à faire, il est utile de se procurer un petit appareil mû mécaniquement et qui puisse agiter plusieurs flacons à la fois.

Généralement on ne dose pas la soude caustique et le carbonate ; si néanmoins on veut faire cet essai, il faut titrer avec la liqueur acide normale, à cause de l'action qu'exerce sur le tournesol l'hydrogène sulfuré de la soude brute.

L'hyposulfite de sodium n'existe qu'à l'état de traces dans la soude brute récemment fabriquée.

Le sulfure de sodium est dosé, de préférence, au moyen d'une dissolution ammoniacale de nitrate de zinc, normale, et le papier de plombite de soude comme indicateur. La soude brute ne doit pas renfermer plus de  $1/2$  p.  $\%$  de NaS ; un œil exercé voit aisément, d'après la couleur plus jaune du produit, si ce point est dépassé.

Le dosage du sulfate de soude se fait par saturation avec l'acide muriatique et précipitation au moyen du chlorure de baryum. L'auteur recommande le procédé suivant : On prépare, une fois pour toutes, trois tubes renfermant, dans une même quantité d'eau, 1, 2 et 4 milligrammes de sulfate de soude, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de baryum ; ces tubes sont bouchés et servent de points de comparaison pour les essais à faire : il suffit à chaque essai d'agiter les tubes et de voir duquel des trois l'essai se rapproche le plus ; l'opacité plus ou moins grande de la liqueur est un indice très-suffisant et d'une exactitude assez grande.

2. *Dissolution de la soude brute.* — Dans la marche ordinaire de la fabrique, on n'a à s'occuper que de leur richesse et de leur teneur en sulfure et en hyposulfite. Lorsque les eaux mères de la fabrication doivent servir à la préparation de la soude caustique, on doit y rechercher le rapport dans lequel se trouvent le carbonate et la soude caustique : le moyen le plus prompt consiste à en prendre un volume dé-

terminé dans un long tube de verre divisé, à y ajouter à chaud du chlorure de baryum, et, lorsque le précipité s'est déposé, à en retirer avec une pipette une quantité mesurée qu'on titre avec l'acide azotique normal.

3. *Résidus de la soude brute.*—Le travail ordinaire consiste, non pas à faire une analyse complète de ces résidus, mais à voir s'ils sont convenablement épuisés ; l'aspect de ces résidus donne généralement une indication suffisante, la soude convenablement épuisée se présente en fragments extrêmement petits, de la grosseur d'un pois tout au plus. Si l'on voit, dans la masse, des fragments plus gros, il faut en peser 50 grammes, les agiter pendant un quart d'heure avec de l'eau tiède, titrer cette solution, puis y établir la quantité de sulfure de sodium qu'elle peut renfermer, et retrancher de l'acide employé la quantité à laquelle ce sulfure correspond.

4. *Résidus de la fabrication du chlore.* — On doit y rechercher la quantité d'acide chlorhydrique non utilisé ; cet essai se fait sur 2 centimètres cubes, auxquels on ajoute une solution normale de soude jusqu'à ce que le précipité devienne persistant. On retranche la quantité de soude employée, le dixième qui doit être considéré comme ayant été employé en excès. Cet essai est d'autant plus important que, fréquemment, ces résidus renferment 10 à 15 p.  $\%$  d'acide libre, c'est-à-dire que la moitié seulement de l'acide est employée : en opérant bien et avec des appareils convenables, la presque totalité de l'acide doit être utilisée.

5. *Résidus des pyrites.* — On les essaye de temps à autre pour établir la quantité de soufre qu'elles renferment : leur poids spécifique est déjà une indication, puisque les pyrites incomplètement brûlées sont beaucoup plus lourdes. Comme l'auteur l'a déjà fait observer, le procédé de Pelouze ne donne pas d'indications exactes, et il faut avoir recours au traitement par l'acide azotique.

Les résidus de pyrites ne renferment pas plus de 2 p.  $\%$  de soufre : 4 p.  $\%$  doivent être considérés comme un maximum ; cependant il n'est pas rare d'en trouver qui renferment jusqu'à 8 et 10 p.  $\%$  de soufre (1).

---

(1) Voir à ce sujet le travail de MM. Scheurer-Kestner et Rosenstiehl (*Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. ix, p. 43 (1868)).



## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, par M. BERTHELOT.**

— Suite. —

IV<sup>e</sup> PARTIE. — CARBURES COMPLEXES ET POLYMÈRES (1).

En général tous les carbures peuvent être formés par l'union successive de carbures plus simples, avec ou sans élimination d'hydrogène. Cette union peut s'opérer directement, comme dans la formation de la benzine par la condensation de 3 molécules d'acétylène,



comme aussi dans la formation des carbures qui résultent de l'union de l'acétylène libre, soit avec l'éthylène libre (éthylacétylène),



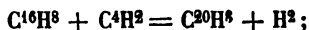
soit avec la benzine libre (styrène),



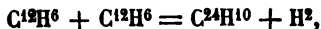
soit avec la naphthaline libre (acénaphène),



Telles sont encore : la formation de la naphthaline au moyen du styrène et de l'acétylène,



celle du phényle, par la réunion de deux molécules de benzine,



etc., etc.

Jusqu'à quel point les molécules hydrocarbonées, ainsi ajoutées les unes aux autres par une synthèse progressive, subsistent-elles distinctes dans le carbure résultant ? C'est ce que les réactions analytiques et les décompositions peuvent seules nous apprendre. L'action de l'acide iodhydrique me paraît destinée à jouer un rôle capital dans une telle recherche : on en jugera par les faits que je vais exposer.

(1) Voy. *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 8, 91, 178 (1868).

Dans l'étude de ces faits, j'ai rencontré beaucoup plus de difficultés que dans celle des expériences consignées dans les trois premières parties du présent travail. En effet, la plupart des corps dont la réduction a été décrite dans ces trois parties sont transformés par l'acide iodhydrique en donnant naissance à un carbure unique, et qu'il est dès lors facile d'isoler et de purifier. Par exemple, l'acide acétique fournit seulement de l'hydrure d'éthylène; la benzine peut être changée entièrement en hydrure d'hexylène, etc. Les réactions que nous allons étudier maintenant n'offrent plus la même simplicité. En général, on voit apparaître en même temps plusieurs carbures distincts, formés par les dédoublements du carbure complexe.

A ces carbures s'ajoutent parfois de nouveaux carbures plus condensés, qui dérivent d'une transformation polymérique du carbure primitif. Une telle transformation se produit, par exemple, dans la réaction de l'hydracide sur le térébenthène et sur ses isomères. Comme elle précède ou accompagne l'action hydrogénante, on comprend que celle-ci ne porte plus sur le carbure mis en expérience, mais sur un carbure nouveau, beaucoup plus compliqué et susceptible d'éprouver des dédoublements spéciaux, pour son propre compte.

Ainsi prennent naissance des carbures parfois assez nombreux. La séparation de ces carbures est d'autant plus délicate qu'ils sont fort analogues, et que les conditions de nos expériences ne permettent pas d'opérer sur de grandes quantités de matières.

Je crois cependant avoir réussi à démêler cette complication, dans la plupart des cas, et à définir nettement les réactions d'hydrogénation. Mais je réclame quelque indulgence pour les erreurs qui auront pu se glisser dans une recherche aussi difficile, malgré la reproduction réitérée des mêmes expériences et l'attention concentrée que j'ai apportée dans leur étude.

Je partagerai l'exposition des résultats observés en quatre sections, savoir : 1° série grasse; 2° série aromatique; 3° carbures pyrogénés (naphtaline, anthracène, etc.); 4° carbures polymères proprement dits, tels que les polyéthylènes, polypropylènes, polytérébènes, etc. L'étude des réactions offertes par ces derniers carbures est la plus compliquée de toutes.

Je ferai observer d'ailleurs que les résultats exposés dans cette partie de mon travail s'appliquent essentiellement aux dérivés éthyliques, propyliques, amyliques, acétyléniques, benzéniques, etc., des carbures, lesquels dérivés éprouvent en général en dédoublement partiel sous l'influence hydrogénante; mais ces résultats ne comprennent

point les dérivés méthyliques, c'est-à-dire les véritables carbures homologues. Je n'en parle pas ici, parce que ces carbures ne se dédoublent point, lorsqu'ils sont saturés d'hydrogène; en raison de cette circonstance, je les ai désignés sous le nom de *carbures simples* et j'ai exposé les faits qui les concernent dans les trois premières parties du présent mémoire. Je désigne au contraire les dérivés éthyliques, propyliques, etc., sous le nom de *carbures complexes*.

1<sup>re</sup> section. — Série grasse; carbures complexes.

La série grasse comprend trois groupes de carbures, savoir :

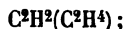
Les carbures saturés ou forméniques,  $C^{2n}H^{2n+2}$ ;

Les carbures incomplets du 1<sup>er</sup> ordre, ou éthyléniques,  $C^{2n}H^{2n}$ ;

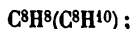
Et les carbures incomplets du 2<sup>e</sup> ordre, ou acétyléniques,  $C^{2n}H^{2n-2}$ .

Les carbures saturés, quelle qu'en soit la constitution, ne sont pas attaqués par l'acide iodhydrique, dans les conditions de mes expériences. J'ai signalé ce résultat dans la 1<sup>re</sup> partie (p. 12).

Il suffira de rappeler ici la résistance opposée par le méthyle ou hydrure de diméthylène :



Par le butyle ou hydrure de dibutylène :



Par l'hydrure de diéthylhexylène :



etc., etc.

Les carbures éthyléniques,  $C^{2n}H^{2n}$ , dérivés de l'éthylène, du propylène, etc., éprouvent au contraire un dédoublement partiel, dans la plupart des cas. Mais je réserve leur étude pour la 4<sup>e</sup> section, parce que les carbures complexes de cette formule, examinés par moi, sont tous des polymères.

Parmi les carbures acétyléniques,  $C^{2n}H^{2n-2}$ , j'ai choisi comme type de carbure complexe, l'*allyle* ou plutôt l'*allylpropylène*,



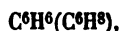
carbure que j'ai obtenu en 1856, par la réaction du sodium sur l'éther allyliodhydrique, et dont la constitution est bien connue.

Il suffit de chauffer l'*allyle* à 280°, avec 20 fois son poids d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique saturée à froid, pour transformer complètement ce carbure.

On obtient des gaz et un liquide.

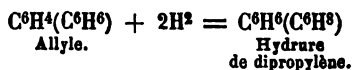
*Liquide.* — Le liquide est constitué par un carbure unique, répondant à la formule  $C^{12}H^{14}$ . Ce carbure distille entièrement entre 60 et 65°; son ébullition est fort irrégulière, ce qui m'empêche de préciser davantage. Son odeur est analogue à celle de l'hydrure d'hexylène des pétroles, mais avec une nuance plus alliagée. Il s'en distingue aussi par sa volatilité, car le carbure des pétroles bout à 69°. Du reste, le nouveau carbure résiste à l'acide nitrique fumant, et tiède; à l'acide sulfurique fumant, légèrement chauffé; au mélange des deux acides, au brome froid, etc. En un mot, il offre les propriétés ordinaires des carbures saturés. Au contraire, les mêmes réactifs attaquent violemment l'allyle.

Je regarde le nouveau carbure comme un hydrure de dipropylène,



métamérique avec l'hydrure d'hexylène des pétroles (hydrure d'hexaméthylène), mais probablement identique avec le diisopropyle que M. Schorlemmer a préparé en attaquant l'éther isopropylodhydrique par le sodium.

La formation de mon carbure est exprimée par l'équation suivante :

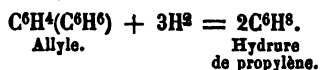


Comme contrôle, j'ai dosé l'iode mis à nu; il répond à 4 équivalents. Ce contrôle est significatif, parce que l'hydrure de dipropylène est le produit presque unique de la réaction.

*Gaz.* — En effet, le volume des gaz formés simultanément est très-petit. Cependant leur analyse offre de l'intérêt.

Ils sont formés par un mélange d'hydrogène, en excès, et d'hydrure de propylène. Ce dernier a été isolé en nature, par l'intermède de l'alcool absolu, et conformément à la méthode déjà décrite à diverses reprises (p. 18).

L'hydrure de propylène résulte du dédoublement d'une portion de l'allyle :



Sa présence accuse la constitution complexe de l'allyle.

La réaction de l'acide iodhydrique sur les carbures  $C^{2n}H^{2n-4}$ , intermédiaires entre la série grasse et la série aromatique, se présenterait maintenant. Mais, parmi ces carbures, tous ceux qui ont été étudiés avec quelque détail répondent à une seule formule :  $C^{20}H^{16}$ . Leurs réactions

sont liées d'une manière trop intime à celles des carbures polymères, pour les exposer dès à présent. J'y reviendrai avec de longs développements.

2<sup>e</sup> section. — *Série aromatique; carbures complexes.*

J'ai étudié les carbures suivants :

1<sup>o</sup> Le *phényle*,  $C^{24}H^{10}$  ou  $C^{12}H^4(C^{12}H^6)$ , dérivé de deux molécules de benzine ;

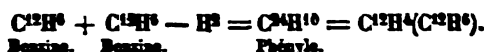
2<sup>o</sup> Le *styrène*,  $C^{14}H^8$  ou  $C^{12}H^4(C^2H^4)$ , dérivé de la benzine et de l'éthylène, ou de l'acétylène ;

3<sup>o</sup> L'*éthylbenzine*,  $C^{16}H^{10}$  ou  $C^{12}H^4(C^4H^6)$ , dérivé de la benzine et de l'hydrure d'éthylène.

La réduction de chacun de ces carbures a été étudiée, non-seulement sous l'influence d'un grand excès d'hydracide, condition qui fournit uniquement des carbures forméniques,  $C^{2n}H^{2n+2}$ , mais aussi sous l'influence d'une quantité insuffisante pour opérer une réduction totale, condition qui donne lieu à la production de carbures non saturés, et le plus souvent identiques avec les générateurs primitifs des carbures complexes.

I. *Phényle* :  $C^{24}H^{10} = C^{12}H^4(C^{12}H^6)$ .

Le phényle est, comme on sait, un beau carbure cristallisé, qui résulte de la réunion de deux molécules de benzine

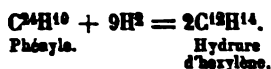


Cette réunion peut être effectuée soit par la double décomposition, au moyen de la benzine bromée et du sodium, comme l'a démontré M. Fittig, soit par la simple action de la chaleur, comme je l'ai reconnu.

J'ai étudié la réaction de l'acide iodhydrique sur le phényle dans deux conditions, savoir : en présence d'un grand excès d'hydracide, et en présence d'une proportion insuffisante.

1<sup>o</sup> *Action exercée par un excès d'hydracide sur le phényle.*

Chauffé à 280° avec 80 parties d'hydracide, le phényle est changé entièrement en carbures liquides, lesquels consistent surtout en hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$  :



Voici quelques détails.

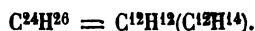
**Gaz.** — Dans la réaction, il se produit un très-grand volume d'hydrogène.

**Liquides.** — Les carbures liquides, soumis à la distillation, passent presque entièrement vers 70°, dès la première distillation; cependant vers la fin le thermomètre s'élève rapidement jusque vers 200°, et il distille alors quelques gouttes de liquide.

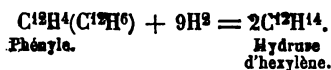
Une seconde rectification fournit l'hydrure d'hexylène pur, liquide, volatil à 60°, offrant la composition normale, ainsi que la résistance ordinaire à l'acide nitrique fumant, à l'acide sulfurique fumant, au brome, etc.

Après que ce carbure a passé, on observe une trace de benzine, mélangée avec de l'hydrure d'hexylène, et dont j'ai déterminé la nature en la changeant en nitrobenzine, aniline, matière colorante bleue, etc.

Le carbure volatil vers 200° est un mélange d'un carbure forménique, insoluble dans l'acide nitrique fumant et dans l'acide sulfurique fumant, avec d'autres carbures attaquables par ces réactifs. Je n'ai pu étudier ces corps, en raison de leur très-faible proportion; mais je regarde le carbure forménique comme un hydrure de duodécylène ou plutôt de dihexylène,



Il résulte de ces faits, que la réduction du phényle par 80 parties d'hydracide donne naissance à un produit principal, l'hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ .



Ce carbure répond à la benzine qui a engendré le phényle; il résulte de l'hydrogénation totale de ladite benzine; en effet, nous allons voir reparaître la benzine en grande quantité, dans la réaction ménagée de l'acide iodhydrique sur le phényle.

Le phényle se dédouble donc sous l'influence hydrogénante. Cependant une faible portion paraît pouvoir être saturée d'hydrogène sans dédoublement, car j'ai signalé un carbure forménique volatil vers 200°, degré qui répondrait à un hydrure de duodécylène  $C^{24}H^{36}$ ,



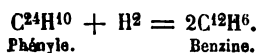
mais la proportion de ce carbure est si petite, que je n'ai pu le soumettre à une étude approfondie.

Disons enfin, pour ne rien omettre, que les 80 parties d'hydracide

employées n'ont pas été tout à fait suffisantes pour saturer d'hydrogène le phényle, comme en témoigne la formation d'une trace de benzine. On aurait réussi sans doute à compléter l'action, en opérant avec 100 ou 120 parties d'hydracide; mais je n'ai pas cru nécessaire de faire cette expérience.

2° *Action d'une quantité d'hydracide insuffisante sur le phényle.*

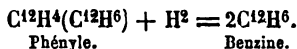
Chauffé à 280°, avec 20 parties d'hydracide, le phényle se comporte bien différemment. Il régénère une grande quantité de benzine :



Décrivons les produits de cette réaction.

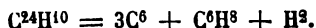
Elle donne naissance à un carbure liquide, à une matière charbonneuse et à un gaz, dont le volume est beaucoup moindre que celui de l'hydrogène formé en présence d'un grand excès d'hydracide. J'ai étudié ces divers produits.

Le liquide, soumis à la distillation, passe tout d'abord vers 80° presque en totalité. On obtient ainsi de la benzine pure, avec toutes ses propriétés, comme je m'en suis assuré. Cette benzine résulte d'un dédoublement du phényle, produit par hydrogénation :



Ce dédoublement est précisément inverse de la réaction qui a engendré le phényle par la réunion de deux molécules de benzine.

J'ai également examiné les autres produits de la réaction. Le gaz est un mélange d'hydrure de propylène,  $\text{C}^6\text{H}^8$ , et d'hydrogène,  $\text{H}^2$ , comme avec la benzine. La matière charbonneuse est semblable à celle que produit la benzine (voir p. 23). Le tout répond à l'équation suivante :



Ces produits doivent être attribués à la réaction propre de l'acide iodhydrique sur la benzine, conformément à ce qui a été exposé dans la 2° partie (p. 22).

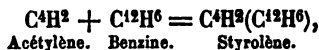
D'après la pesée des divers produits (phényle, charbon, iode, gaz) obtenus dans l'une de mes expériences, les deux tiers du phényle s'étaient changés en benzine, tandis que l'autre tiers s'était transformé en matière charbonneuse et hydrure de propylène.

Les faits que je viens d'exposer s'accordent parfaitement avec le mode de formation du phényle, pour démontrer la constitution de ce carbure. On voit en effet reparaître, suivant l'intensité de l'action

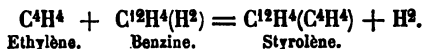
hydrogénante, tantôt les deux molécules de benzine,  $C^{12}H^6$ , dont la réunion a constitué le phényle,  $C^{12}H^4(C^{12}H^6)$ , tantôt les deux molécules d'hydruure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ , qui résultent de la saturation hydrogénée de cette même benzine.



J'ai établi par des analyses et par des synthèses directes (voir ce Recueil, t. VII, p. 274 et 306) que le styrolène doit être regardé comme une combinaison d'acétylène et de benzine,



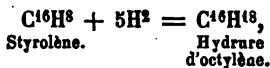
ou, ce qui est équivalent, comme le résultat de la substitution d'une partie de l'hydrogène de la benzine par un égal volume d'éthylène,



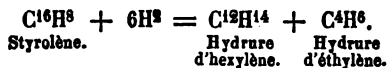
Cette constitution se trouve confirmée par les réactions hydrogénantes, comme je vais le montrer.

1° *Action exercée par un excès d'hydracide sur le styrolène.*

Le styrolène, chauffé à 280° avec 80 fois son poids d'une solution saturée d'acide iodhydrique, donne naissance à trois produits, savoir l'hydruure d'octylène,  $C^{16}H^{18}$ , produit principal, formé par simple hydrogénation :



et les hydruures d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ , et d'éthylène,  $C^4H^6$ , moins abondants, formé par dédoublement :



La réduction exige 24 heures, et même davantage, pour devenir complète.

Décrivons les produits de cette expérience.

Après refroidissement, on ouvre les tubes avec les précautions décrites à la page 17, on recueille les gaz et les liquides qu'ils renferment, on dose l'iode mis en liberté, puis on soumet à l'analyse les gaz d'une part, les liquides d'autre part.

*Liquides.* Les liquides entrent en ébullition vers 70°; quelques gouttes passent avant 125°; vers 125° et un peu au-dessus, on obtient le produit



principal; il reste dans la cornue une petite quantité d'un carbure volatil à une température beaucoup plus élevée.

On reprend d'abord le produit principal et on le distille une seconde fois : il passe cette fois en totalité entre 115 et 120°. C'est l'hydrure d'octylène,  $C^{18}H^{18}$ , ou plutôt l'hydrure d'éthylhexylène,  $C^8H^8(C^{12}H^{14})$ , comme il sera dit plus loin. Il offre la composition de ce carbure et sa résistance à l'action des acides sulfurique fumant, nitrique fumant, de leur mélange, enfin du brome. Cependant l'action de l'acide nitrique fumant en extrait une trace presque insensible d'un carbure appartenant à la famille benzénique; c'est seulement après ce traitement que le carbure principal peut être regardé comme de l'hydrure d'octylène pur.

Les premières gouttes obtenues dans la première rectification ont été agitées avec l'acide nitrique fumant, lequel en a extrait une trace de benzine, puis rectifiées de nouveau. Elles ont fourni alors de l'hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ , avec les propriétés ordinaires et déjà décrites à plusieurs reprises de ce carbure.

Quant à la petite quantité de carbure peu volatil fournie par la première rectification, je ne l'ai pas examinée de plus près, parce qu'elle était trop faible; mais je regarde ce carbure comme dérivé d'une condensation polymérique partielle du styrolène, condensation effectuée sous l'influence de l'iode, comme je l'ai établi directement (voir ce Recueil, t. VI, p. 295).

La rectification de l'hydrure d'hexylène, signalé tout à l'heure, a été effectuée à l'aide d'un petit appareil que je crois devoir signaler ici, parce qu'il m'a beaucoup servi dans le cours des présentes recherches; il permet d'exécuter des rectifications et des distillations fractionnées fort exactes sur de très-petites quantités de matière. On sait que les plus petites cornues tubulées qui soient fournies par le commerce de la verrerie, ont une capacité d'une dizaine de centimètres cubes. Si l'on introduit seulement 1 ou 2 centimètres cubes de liquide dans une telle cornue, la boule du thermomètre qui règle la distillation ne peut pas être plongée entièrement dans le liquide. D'autre part, si on se borne à laisser la boule dans la vapeur, la température de la distillation ne peut pas être déterminée, même avec une approximation très-grossière, parce que la masse de la vapeur est trop petite par rapport à celle du verre de la cornue et à la surface rayonnante que présente celle-ci. Tantôt l'air ambiant refroidit la cornue et, par rayonnement, le thermomètre; tantôt, au contraire, la flamme du bec de gaz employée pour la distillation donne lieu à des phénomènes de

surchauffe. Enfin, la surface de la cornue et celle de son col sont assez grandes pour amener la déperdition de la portion, relativement considérable, de matière par laquelle la cornue se trouve mouillée.

J'ai réussi à atténuer beaucoup ces inconvénients, en faisant construire des vases et des thermomètres proportionnés au poids des petites quantités de liquide sur lesquelles j'avais parfois à opérer. Il suffit, à cet effet, de prendre de petits tubes de verre fermés par un bout, et d'y sonder latéralement, à la partie supérieure, un petit tube abducteur; le tout constitue l'équivalent d'une cornue tubulée de forme cylindrique. On fait construire une collection de tubes de ce genre, dont la capacité peut être aussi petite qu'on le désire. En opérant avec ces cornues spéciales et avec des thermomètres à très-petites boules, en plaçant d'ailleurs dans le liquide un petit fragment de charbon de bois pour régulariser l'ébullition, en chauffant la cornue sur une flamme très-petite et bien réglée, enfin en disposant cette même cornue au centre d'une sorte de tuyau plus large, formé avec une feuille de clinquant roulée, lequel la préserve contre les courants d'air, on peut exécuter des distillations fractionnées et des rectifications à point fixe, avec une assez grande exactitude, même lorsqu'on opère sur quelques grammes de matière seulement.

*Gaz.* La réaction de 80 parties d'hydracide sur le styrolène donne lieu à un volume de gaz très-considérable. D'après l'analyse, ces gaz sont constitués par de l'hydrogène, mêlé avec une petite quantité d'hydrure d'éthylène,  $C^4H^6$ .

Tels sont les produits formés dans la réaction d'un excès d'hydracide sur le styrolène.

La proportion relative peut en être appréciée, en dosant l'iode mis à nu; ce qui permet de calculer le nombre d'équivalents d'hydrogène fournis par l'acide iodhydrique. En retranchant l'hydrogène libre, mesuré directement, on connaît l'hydrogène fixé sur le carbure. J'ai trouvé ainsi, par expérience, environ 10 équivalents d'hydrogène pour un équivalent de styrolène. Cette fixation s'accorde parfaitement avec la formation de l'hydrure d'octylène, comme produit principal,



Celle de l'hydrure d'hexylène répondrait à 12 équivalents d'hydrogène; mais elle n'a eu lieu que sur une petite quantité de matière; d'ailleurs l'excès d'hydrogène qu'elle a exigé s'est trouvé compensé par la réduction incomplète d'une faible proportion de styrolène, comme on l'a signalé plus haut.

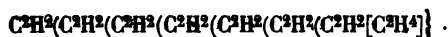
Examinons maintenant la théorie de toutes ces formations.

La formation de l'hydrure d'octylène,  $C^{16}H^{18}$ , résulte d'une saturation pure et simple du styrolène par l'hydrogène, sans dédoublement. Cette saturation est semblable à celle de la benzine et de ses deux homologues, ainsi qu'à celle de l'allyle, précédemment décrite. Toutefois, il ne paraît probable que l'hydrure d'octylène qui en résulte n'est pas identique avec l'hydrure d'octylène normal.

En effet, on peut concevoir l'existence d'une multitude de carbures saturés métamériques, de la formule  $C^{16}H^{18}$ . Par exemple, en procédant uniquement par des substitutions méthyliques successives, on obtiendra le véritable homologue du formène :

|                                         |                            |
|-----------------------------------------|----------------------------|
| Formène                                 | $C^2H^2(H^2)$              |
| Hydrure d'éthylène                      | $C^2H^2(C^2H^4)$           |
| Hydrure de propylène ou de triméthylène | $C^2H^2(C^2H^2[C^2H^4])$ ; |

Hydrure d'octylène normal ou d'octométhylène,



Mais on peut obtenir un carbure saturé de même formule, en remplaçant deux substitutions méthyliques par une seule substitution éthylique :

|                                 |                                                  |
|---------------------------------|--------------------------------------------------|
| Hydrure d'éthylméthylène        | $C^2H^2(C^4H^6)$                                 |
| Hydrure d'éthylhexylène         | $C^2H^2(C^2H^2(C^2H^2(C^2H^2(C^2H^2(C^4H^6))))$  |
| Hydrure de diéthyltétrylène     | $C^2H^2(C^2H^2(C^2H^2(C^2H^2(C^4H^4[C^4H^6]))))$ |
| Hydrure de triéthyltriméthylène | $C^2H^2(C^2H^2(C^4H^4(C^4H^4[C^4H^6])))$         |
| Hydrure de tétréthylène         | $C^4H^4(C^4H^4(C^4H^4[C^4H^6]))$                 |

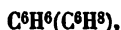
De même, en remplaçant trois substitutions méthyliques par une seule substitution propylique :

|                                |                                                 |
|--------------------------------|-------------------------------------------------|
| Hydrure de propylpentylène     | $C^2H^2(C^2H^2(C^2H^2(C^2H^2(C^2H^2[C^6H^8])))$ |
| Hydrure de dipropyldiméthylène | $C^2H^2(C^2H^2(C^6H^8[C^6H^8])),$ etc., etc.    |

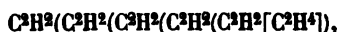
Le nombre de ces carbures métamères peut être aisément calculé par la théorie algébrique des permutations.

Or, tous ces carbures seront également et au même titre des carbures saturés, analogues aux carbures des pétroles par leur résistance aux réactifs. Il y a plus : ils auront à peu près les mêmes propriétés physiques, point d'ébullition, densité, etc. Cependant ils seront distincts par certains dédoublements. On connaît en effet plusieurs cas d'isomérisie dans la série des carbures forméniques, conformément à la

théorie précédente. Je citerai seulement l'hydrure de dipropylène

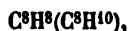


métamère avec l'hydrure d'hexylène,



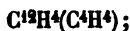
mais dont le point d'ébullition est situé une dizaine de degrés plus bas environ; car l'hydrure d'hexylène des pétroles bout à 69°, et l'hydrure de dipropylène vers 60°.

De même le butyle ou hydrure de dibutylène,



bout à 108°; tandis que l'hydrure d'octométhylène (carbure des pétroles) bout seulement vers 118°.

Nous sommes ainsi amenés à douter de l'identité absolue de l'hydrure d'octylène véritable (hydrure d'octométhylène) et de l'hydrure d'octylène formé par l'hydrogénation du styrolène. Ce qui me paraît le plus vraisemblable, c'est que ce dernier carbure saturé est un hydrure d'éthylhexylène. En effet, le styrolène résulte de la substitution de l'éthylène dans la benzine :

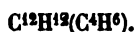


et la benzine engendre, par hydrogénation, un carbure qui me paraît identique avec le véritable hydrure d'hexylène.

Si donc on sature d'hydrogène le styrolène,



on peut admettre avec vraisemblance que les résidus benzéniques et éthyliques seaturent, en demeurant distincts dans le carbure résultant. Il se produira ainsi un hydrure d'éthylhexylène :



Ce qui vient à l'appui de cette hypothèse, c'est le dédoublement constaté d'une portion du styrolène en hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ , et en hydrure d'éthylène,  $C^4H^6$ , par suite d'un effet plus avancé de la réaction hydrogénante exercée sur le carbure naissant.

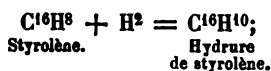
Ce dédoublement mérite d'autant plus d'appeler l'attention qu'il se produit uniquement avec les dérivés benzéniques de l'hydrure d'éthylène et des carbures plus condensés; tandis que je n'en ai observé aucun exemple avec les carbures benzéniques qui dérivent uniquement du formène, tels que le toluène.

L'acide iodhydrique devient ainsi un réactif propre à établir la constitution des carbures complexes. L'histoire de l'éthylbenzine et de la

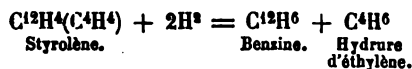
naphtaline nous fournira de nouvelles preuves à l'appui de cette nouvelle méthode de dédoublement : elle va manifester également son efficacité dans la réaction d'une quantité d'hydracide insuffisante.

*2° Action d'une quantité insuffisante d'hydracide sur le styrolène.*

Cette réaction, dans les conditions qui vont être décrites, donne naissance, d'une part, à l'hydrure de styrolène, produit principal, formé par simple addition d'hydrogène,



d'autre part, à la benzine et à l'hydrure d'éthylène, moins abondants, formés par dédoublement,



On obtient ces résultats en chauffant le styrolène à 280°, avec 20 fois son poids d'acide iodhydrique. Après refroidissement on ouvre les tubes et on recueille d'abord le gaz formé, avec les précautions signalées page 17; on isole les carbures liquides et on dose l'iode libre. Il s'est produit seulement une très-petite quantité de matière charbonneuse dans mon expérience.

Examinons ces divers produits.

*Liquides.* — J'ai isolé les liquides formés dans la réaction de 20 parties d'hydracide sur le styrolène; je les ai agités avec une solution étendue d'acide sulfureux, pour enlever l'iode libre; puis je les ai distillés. L'ébullition a commencé vers 120°; quelques gouttes ont passé avant 130°; presque tout a distillé de 130 à 140°.

Il est resté dans la cornue une petite quantité d'un carbure visqueux et presque fixe.

J'ai examiné séparément ces divers carbures.

Le produit principal, rectifié une seconde fois, distille vers 135°. Sa composition répond à la formule  $\text{C}^{16}\text{H}^{10}$ .

Son odeur est analogue à celle du xylène, quoique peut-être un peu plus forte. L'acide nitrique fumant le dissout à froid, sans dégagement de vapeur nitreuse, et l'eau précipite de cette dissolution une huile jaune pesante, douée d'une odeur analogue à celle de la nitrobenzine, mais plus faible; ce corps nitré, réduit par l'acide acétique et le fer, s'est changé en un alcali liquide qui ne se colorait pas en bleu par l'action du chlorure de chaux.

Le brome, l'acide sulfurique ordinaire, l'acide sulfurique fumant, se comportent avec ce carbure comme avec le xylène et les autres carbures benzéniques.

Tel est le produit principal de la réaction de 20 parties d'hydracide sur le styrolène.

J'ai aussi examiné les autres produits, et d'abord les premières gouttes passées à la première distillation. Je les ai rectifiées de nouveau et elles ont commencé à distiller cette fois au-dessous de  $100^{\circ}$ .

La partie la plus volatile offrait l'odeur et les réactions générales de la benzine. Je l'ai traitée par l'acide nitrique fumant et changée successivement en nitrobenzine et aniline, laquelle a fourni la coloration bleue caractéristique, sous l'influence du chlorure de chaux. Il se produit donc une certaine quantité de benzine dans la réaction.

Enfin, le carbure visqueux demeuré dans la cornue s'est dissous dans l'acide nitrique fumant, et s'est comporté à l'égard des réactifs généraux comme le font les carbures obtenus par condensation polymérique; il renfermait d'ailleurs quelques traces de composés fœdés. Cette substance répond évidemment à la condensation polymérique d'une portion du styrolène sous l'influence de l'iode; mais c'est un corps peu abondant et accessoire dans la réaction. Je l'ai signalé pour ne rien omettre.

J'arrive à l'analyse des gaz.

*Gaz.* — Le volume des gaz formés dans la réaction de 20 parties d'hydracide sur 1 partie de styrolène est très-peu considérable: 1 gramme de styrolène a fourni seulement 60 centim. cubes de gaz, dans une expérience.

Après avoir purifié ce gaz de vapeur de benzine, par l'action prolongée du brome, je l'ai soumis à l'analyse eudiométrique. J'ai trouvé ainsi qu'il pouvait être représenté par un mélange d'hydrure d'éthylène,  $C^4H^6$ , et d'hydrogène,  $H^2$ , dans lequel le volume du carbure l'emportait un peu sur celui de l'hydrogène.

Comme contrôle, j'ai traité une partie du mélange gazeux par l'alcool absolu, j'ai dégagé les gaz dissous, et j'ai analysé séparément les gaz dissous et les gaz non dissous.

Le gaz dissous a fourni les résultats suivants, dans une analyse par combustion :

|                          |              |
|--------------------------|--------------|
| Gaz primitif             | 130 volumes. |
| Acide carbonique produit | 280 —        |
| Oxygène consommé         | 490 —        |

Ces résultats peuvent être représentés par un mélange de :

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| Hydruure d'éthylène, $C^4H^6$   | 110       |
| Hydruure de propylène, $C^6H^8$ | 20        |
|                                 | <hr/> 130 |

Le gaz non dissous par l'alcool, a fourni les résultats suivants, dans une analyse par combustion; sur 100 volumes :

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| Hydruure d'éthylène, $C^4H^6$ | 10        |
| Hydrogène, $H^2$              | 80        |
| Azote                         | 10        |
|                               | <hr/> 100 |

Cette dernière analyse démontre l'existence de l'hydrogène libre dans le gaz. La première établit que le carbure d'hydrogène gazeux est principalement formé par de l'hydruure d'éthylène, mêlé avec un peu d'hydruure de propylène.

Le dernier résultat concorde d'ailleurs avec les mesures relatives à la solubilité de ce mélange dans l'alcool, lesquelles indiquent une proportion voisine de celle qui répondrait au coefficient de solubilité de l'hydruure d'éthylène pur, mais un peu plus forte.

L'hydruure d'éthylène ainsi formé répond à un dédoublement du styrolène et à la production de la benzine.

Quant à l'hydruure de propylène, il est corrélatif de la petite quantité de matière charbonneuse, précisément comme avec la benzine et le toluène (p. 23 et 93) : sa formation était d'ailleurs fort accessoire dans les conditions de mes expériences; car elle ne dépassait pas  $\frac{1}{4}$  à  $\frac{1}{5}$  centimètres cubes pour 1 gramme de styrolène.

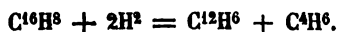
J'ai contrôlé les résultats des analyses précédentes, en dosant l'iode mis à nu dans la réaction.

Dans une expérience, la décomposition d'un gramme de styrolène a mis en liberté 2<sup>rr</sup>,7 d'iode. Ces nombres répondent sensiblement à 2 équivalents d'iode, c'est-à-dire à 2 équivalents d'hydrogène pour 1 équivalent de styrolène; ce qui est conforme à l'équation suivante :



laquelle représente la formation du produit principal.

Il y a cependant un léger excès, 0<sup>rr</sup>,2 environ d'iode. Cet excès est corrélatif du dédoublement du styrolène en benzine et hydruure d'éthylène, lequel exige 4 équivalents d'hydrogène :



Il s'accorde avec la proportion d'hydruure d'éthylène obtenue dans

la même expérience, puisque 1 gramme de styrolène a fourni, ainsi qu'il a été dit, 60 centim. cubes de gaz, formés pour moitié environ d'hydrure d'éthylène. Ce volume répondrait au dédoublement d'un septième du styrolène, à peu près, en benzine et hydrure d'éthylène.

Tels sont les faits observés. Il s'agit maintenant d'en discuter la théorie.

Le carbure principal, obtenu dans les conditions qui viennent d'être signalées, est l'hydrure de styrolène,  $C^{16}H^{10}$ . La formation de ce carbure est parfaitement conforme aux analogies. En effet le styrolène s'unit à volumes gazeux égaux avec le chlore et avec le brome pour constituer :

Le chlorure de styrolène,  $C^{16}H^8(Cl^2)$ ,  
et le bromure de styrolène,  $C^{16}H^8(Br^2)$ .

C'est au même titre qu'il se combine avec son volume d'hydrogène, pour constituer l'hydrure de styrolène,



La limite de saturation indiquée par ces faits est prévue par la théorie nouvelle des corps aromatiques que j'ai exposée dans ce recueil (t. VII, p. 315 et 317).

En effet, le styrolène peut être dérivé de l'acétylène, envisagé comme molécule fondamentale. Il résulte de l'introduction de la benzine dans l'un des deux vides existant dans cette molécule :



Il résulte de cette théorie que le styrolène doit être envisagé, dans ces réactions les plus simples, comme un carbure incomplet du premier ordre, c'est-à-dire qu'il doit exiger, pour subir une saturation relative, 2 équivalents de chlore, de brome, d'hydrogène : ce que l'expérience vérifie.

Ce n'est que par des actions plus énergiques, et de l'ordre de celles qui agissent sur la benzine elle-même, que le styrolène pourra éprouver une saturation plus complète. Mais en vertu de cette nouvelle saturation, il devra arriver finalement à l'état d'un carbure totalement saturé, offrant la composition  $C^{16}H^{18}$ ; c'est en effet ce que nous avons reconnu plus haut.

La constitution de l'hydrure de styrolène mérite de nous arrêter un moment. Ce carbure, nous l'avons dit, répond à la formule  $C^{16}H^{10}$ . Or,



cette même formule représente deux autres carbures déjà connus, savoir :

Le xylène ou méthyltoluène  $C^2H^2(C^{14}H^8)$   
 Et l'éthylbenzine (éthylphényle)  $C^4H^4(C^{12}H^6)$ .

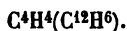
Il s'agit de savoir si l'hydrure de styrolène est distinct de ces carbures, ou identique avec l'un d'entre eux. La question ne saurait être tranchée complètement dès aujourd'hui, parce que je n'ai pas préparé l'hydrure de styrolène en proportion suffisante pour le soumettre à une étude approfondie. Cependant il me paraît fort vraisemblable que l'hydrure de styrolène est identique avec l'éthylbenzine. La formule donnée plus haut conduit à cette opinion. En effet, le styrolène étant représenté par



son hydrure sera



ou bien, en admettant que l'hydrogénation ait porté sur l'acétylène, ce qui est conforme aux analogies, celui-ci sera changé en éthylène dans le composé, et l'on devra écrire l'hydrure de styrolène :

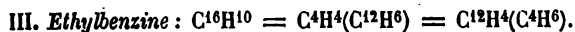


C'est la même formule et la même constitution attribuées plus haut à l'éthylbenzine.

Cette formule et cette constitution s'accordent fort bien avec le doublement d'une portion du styrolène en benzine et hydrure d'éthylène, par suite d'une hydrogénation plus avancée.

La formation simultanée de l'hydrure d'hexylène et de l'hydrure d'éthylène, sous l'influence d'un grand excès d'hydracide en est une nouvelle preuve.

Il y a plus : nous allons voir bientôt que l'éthylbenzine libre peut éprouver ce même dédoublement en hydrure d'éthylène et hydrure d'hexylène.

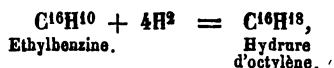


On sait que l'éthylbenzine ou éthylphényle a été formée synthétiquement par M. Fittig, en faisant réagir le sodium sur un mélange de benzine bromée et d'éther bromhydrique. J'ai préparé une certaine quantité du carbure par cette méthode, je l'ai purifié avec le plus grand soin et je l'ai chauffé à 280° avec 80 parties d'acide iodhydrique. La réaction exige un temps considérable pour devenir complète. Elle a donné lieu à des liquides et à des gaz.

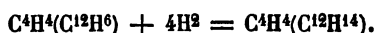
*Liquides.* — Les liquides étant distillés en suivant la même marche

que pour le styrolène, on a ainsi obtenu, après 2 séries de rectifications fractionnées :

1° Un carbure volatil vers 120° et doué des propriétés ordinaires des carbures forméniques : résistance au brome, aux acides sulfurique fumant, nitrique fumant, ainsi qu'à leur mélange. Ce carbure offrant la composition et les autres caractères de l'hydrure d'octylène,  $C^{16}H^{18}$ ,



je pense qu'il serait plus exact de le regarder comme de l'hydrure d'éthylhexylène,  $C^4H^4(C^{12}H^{14})$ , à cause de la constitution de l'éthylbenzine :

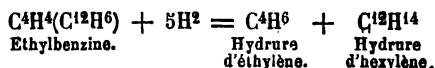


Ce carbure représente le produit principal de la réaction.

2° En proportion beaucoup plus faible, j'ai isolé l'hydrure d'hexylène, volatil vers 70°.

Gaz. — Les gaz sont formés par un grand volume d'hydrogène pur, mêlé avec un peu d'hydrure d'éthylène.

Observons ici que l'hydrure d'hexylène et l'hydrure d'éthylène sont des produits corrélatifs. Ils répondent à un dédoublement partiel de l'éthylbenzine :



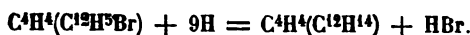
Ces résultats sont analogues à ceux que fournit le styrolène et donnent lieu à ces mêmes discussions théoriques; je crois donc inutile de revenir sur celles-ci. Mais je vais exposer une nouvelle expérience à l'appui.

En effet, la formation de l'hydrure d'hexylène, dans cette circonstance, est fort importante pour établir le mode d'action de l'acide iodhydrique sur les carbures complexes. Or, cette formation se produit en proportion assez faible pour que l'on puisse concevoir quelque doute sur son origine, principalement en raison de l'intervention de la benzine bromée dans la formation de l'éthylbenzine et de la difficulté d'obtenir ce dernier carbure sous un état d'absolue pureté. C'est pourquoi j'ai jugé utile de reproduire l'expérience avec l'éthylbenzine bromée, composé préparé au moyen de l'éthylbenzine déjà purifiée, et qui a subi à son tour une nouvelle suite de purifications. J'ai suivi d'ailleurs exactement la marche indiquée par M. Fittig pour ces préparations.

L'éthylbenzine bromée, chauffée à 280° avec 80 parties d'hydracide,

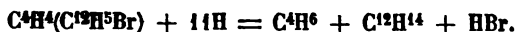
s'est comportée précisément comme l'éthylbenzine elle-même. Elle a donné naissance aux corps suivants :

1° L'hydrure d'octylène, ou plutôt d'éthylhexylène, produit principal et très-prédominant :



Ce carbure bout vers 120° et offre la stabilité et les caractères ordinaires.

2° Une petite quantité d'hydrure d'hexylène, formé par dédoublement :



3° Un grand volume d'hydrogène, représentant 6 équivalents en viron, et mêlé avec quelques centièmes d'hydrure d'éthylène.

L'iode mis en liberté a été dosé : il s'élevait à un peu plus de 15 équivalents. En déduisant l'iode qui répond à l'hydrogène libre, il reste un peu plus de 9 équivalents, qui est la proportion exigée par la première équation.

Cette expérience vérifie donc la première et achève de démontrer que l'éthylbenzine, en se saturant d'hydrogène, éprouve un dédoublement partiel : circonstance fort importante et qui distingue l'éthylbenzine de la diméthylbenzine ou xylène, carbure métamère. En effet j'ai établi dans la deuxième partie que les carbures homologues de la benzine peuvent être saturés d'hydrogène par l'acide iodhydrique, sans éprouver aucun dédoublement et en formant un seul carbure saturé, celui qui renferme le même nombre d'équivalents de carbone que le carbure benzénique mis en expérience.

### 3<sup>e</sup> section. — Carbures pyrogénés complexes.

Parmi ces nombreux carbures, je me suis attaché aux plus importants, savoir :

1° La naphthaline,  $C^{20}H^8$  ou  $C^{12}H^4(C^4H^2[C^4H^2])$ , dérivée de la benzine et de l'acétylène. Je joindrai à son étude celle de la réduction de la naphthaline perchlorée.

2° L'acénaphthène,  $C^{24}H^{10}$  ou  $C^4H^2(C^{20}H^8)$ , isomère du phényle, mais dérivé de l'acétylène et de la naphthaline.

3° L'anthracène,  $C^{28}H^{10}$  ou  $C^{12}H^4(C^{12}H^4[C^4H^2])$ , dérivé de la benzine et de l'acétylène.

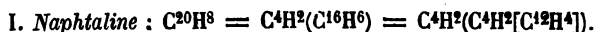
J'ai établi en 1861 (1) et développé dans ce recueil (2) les liens syn-

(1) *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 790 et 834 (1866).

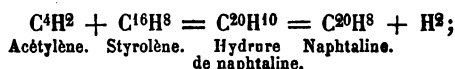
(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 274, 303, 317, 319.

thétiques qui existent entre ces divers carbures, la série aromatique et l'acétylène.

Je joindrai encore à l'étude de leur réduction l'étude de celle de l'alizarine, de l'acide phtalique et de l'acide téréphtalique, composés oxygénés qui se rattachent par les liens les plus étroits aux carbures pyrogénés.



Le styrolène et l'éthylbenzine sont des carbures binaires, c'est-à-dire formés par l'association immédiate de deux carbures plus simples; la naphthaline, plus complexe encore, représente le cas d'un carbure ternaire. En effet, la naphthaline peut être obtenue, comme je l'ai observé, par les réactions directes de l'acétylène sur le styrolène :



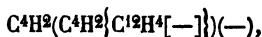
or le styrolène résulte déjà de l'union directe de l'acétylène avec la benzine :



On voit donc que la naphthaline résulte de l'union successive d'une molécule de benzine avec deux molécules d'acétylène. C'est cette constitution que je traduis par la formule suivante :

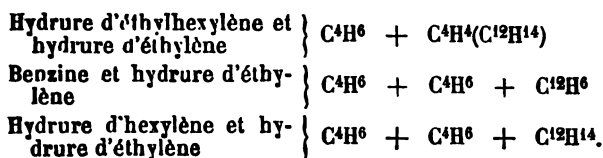


J'ai déduit de cette constitution la capacité de saturation de la naphthaline, comme le montre la formule que voici :



laquelle résulte de ma théorie des corps aromatiques (voir ce Recueil, t. VII, p. 318). Sans revenir en détail sur cette théorie, je vais montrer qu'elle est appuyée par l'étude de l'hydrogénation de la naphthaline. En effet, la naphthaline, traitée par l'acide iodhydrique, fournit successivement et par hydrogénation les composés suivants :

|                                        |                                                  |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Naphtaline                             | $C^{20}H^8$ ou $C^4H^2(C^4H^2[C^{12}H^4])$       |
| 1 <sup>er</sup> hydrure de naphthaline | $C^{20}H^{10}$ ou $C^4H^2(C^4H^2[C^{12}H^6])$    |
| 2 <sup>e</sup> hydrure (?)             | $C^{20}H^{12}$ ou $C^4H^2(C^4H^2[C^{12}H^8])$    |
| Diéthylbenzine                         | $C^{20}H^{14}$ ou $C^4H^4(C^4H^4[C^{12}H^6])$    |
| Hydrure de diéthylhexylène             | $C^{20}H^{22}$ ou $C^4H^4(C^4H^4[C^{12}H^{14}])$ |
| Ethylbenzine et hydrure d'éthylène     | $C^4H^6 + C^4H^4(C^{12}H^6)$                     |



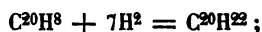
Tels sont les résultats observés dans l'hydrogénation méthodique de naphthaline.

Je vais exposer le détail des expériences que j'ai faites, d'abord sur la naphthaline, puis sur la naphthaline perchlorée.

J'ai étudié la réaction de l'acide iodhydrique sur la naphthaline dans quatre conditions différentes.

#### 1° Action d'un excès d'hydracide sur la naphthaline.

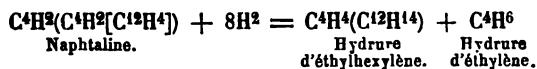
En présence d'un grand excès d'hydracide, la naphthaline se sature complètement d'hydrogène et donne naissance à un produit normal très-abondant, formé sans dédoublement, l'hydrure de décyène,  $\text{C}^{20}\text{H}^{22}$  :



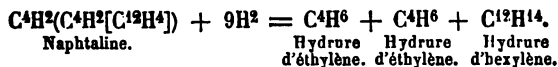
c'est-à-dire, plus correctement, à l'hydrure de diéthylhexylène :



En même temps on obtient une petite quantité d'hydrure d'octylène, ou plutôt d'hydrure d'éthylhexylène, et d'hydrure d'éthylène, correspondant à un premier dédoublement :



Enfin un dédoublement plus complet, opéré simultanément, donne naissance à une grande quantité d'hydrure d'hexylène et d'hydrure d'éthylène :



Je vais décrire l'expérience.

1 partie de naphthaline a été chauffée à 280°, avec 80 parties d'une solution saturée d'acide iodhydrique. Après refroidissement, on a recueilli les gaz, isolé les liquides et dosé l'iode, en suivant la marche décrite page 17.

**Liquides.** — Les liquides, soumis à la distillation, entrent en ébullition vers 70°. Jusqu'à 100°, il passe environ la moitié du liquide total. Entre 100 et 150, il distille une petite quantité de matière. Entre 150

et surtout entre 155 et 160, il distille à peu près tout ce qui restait dans la cornue.

On a redistillé séparément ces divers produits.

La substance volatile d'abord entre 70 et 100°, passe maintenant vers 68°, presque en totalité. C'est un liquide très-mobile, qui offre la composition de l'hydrure d'hexylène,  $C^6H^{14}$ , ainsi que les diverses propriétés physiques et chimiques de ce carbure. Elle résiste à l'action du brome, à l'action des acides sulfurique fumant et nitrique fumant, ainsi qu'à celle de leur mélange, même légèrement chauffé.

Le produit volatil d'abord entre 100 et 150°, a fourni, à la deuxième distillation, un liquide mobile, qui passait principalement entre 115 et 120°, et qui offrait la composition et les réactions de l'hydrure d'octylène,  $C^8H^{18}$ . Ce corps est peu abondant.

Le carbure le plus abondant de tous passe à la deuxième rectification vers 155°; il possède l'odeur citronnée, la mobilité, les réactions de l'hydrure de-décylène,  $C^{10}H^{22}$ . Il en offre la composition. Il résiste de même au brome froid, aux acides sulfurique fumant, nitrique fumant, et à leur mélange, etc.

**Gaz.** — Les gaz sont formés d'hydrogène, mêlé avec une quantité notable d'hydrure d'éthylène, et avec un peu de vapeur d'hydrure d'hexylène. On a isolé l'hydrure d'éthylène en nature, en traitant à deux reprises le gaz par un volume considérable d'alcool absolu bouilli; puis en mêlant l'alcool avec son volume d'eau.

Le gaz ainsi reproduit, puis soumis à l'analyse eudiométrique, a été trouvé formé par 2 volumes d'hydrure d'éthylène environ et 1 volume d'hydrogène.

Dès le début on avait dosé l'iode mis à nu dans la réaction. Il s'élevait à 19 équivalents, pour 1 équivalent de naphthaline, dans une expérience; à 20 équivalents dans une autre.

L'hydrogène libre, d'après la mesure du gaz dégagé et d'après son analyse eudiométrique, représentait 4 équivalents; il reste donc 15 à 16 équivalents d'hydrogène fixés sur la naphthaline. Ce nombre est compris entre ceux qui répondent à la formation des deux produits principaux, savoir :

Celle de l'hydrure de décylène, qui répond à 14 équivalents;

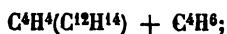
Et celle de l'hydrure d'hexylène — 18 —

La théorie des résultats que je viens d'exposer est facile à comprendre. Sous l'influence de l'hydracide, la naphthaline se sature d'hydrogène; la majeure partie fixe directement 14 équivalents d'hydrogène et se change en un carbure qui retient tout le carbone de la napha-

**Ans.** C'est l'hydrure de décylène,  $C^{20}H^{42}$ , ou plus probablement un carbure métamère, doué de propriétés semblables, savoir : l'hydrure de diéthylhexylène,



En même temps, une autre portion assez considérable de naphthaliné se dédouble, au moment même où elle se sature d'hydrogène. De là résultent, d'une part, l'hydrure d'octylène ou plutôt d'éthylhexylène; et l'hydrure d'éthylène,



et d'autre part, en proportion plus grande, l'hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ , et l'hydrure d'éthylène,  $2C^4H^6$ .

La formation de ces divers carbures est une conséquence de la constitution de la naphthaline exprimée par la formule

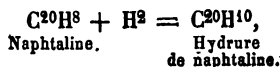


Elle résulte d'ailleurs d'une réaction directe, exercée sur la naphthaline même par l'acide iodhydrique. En effet, l'hydrure de diéthylhexylène, formé par la naphthaline, peut être chauffé de nouveau avec l'acide iodhydrique à  $280^\circ$  sans éprouver de changement; son point d'ébullition resté le même et il se dégage seulement de l'hydrogène, provenant de la décomposition propre de l'acide iodhydrique.

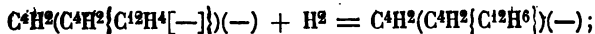
Le dédoublement partiel de la naphthaline, sous l'influence de l'acide iodhydrique, est analogue à ceux du styrolène et de l'éthylbenzine. C'est une nouvelle preuve de l'efficacité du nouveau réactif pour opérer les dédoublements des carbures complexes.

### 2° Action ménagée d'une quantité d'hydracide insuffisante sur la naphthaline.

Sous l'influence ménagée d'une quantité d'hydracide insuffisante, j'ai obtenu, comme produit principal, un hydrure de naphthaline,



c'est-à-dire, d'après ma théorie des corps aromatiques déjà citée (voir ce Recueil, t. VII, p. 315 et 319) :



cet hydrure est accompagné probablement par une certaine quantité d'un deuxième hydrure plus saturé,  $C^{20}H^{12}$ , ou  $C^4H^4(C^4H^2[C^{12}H^6])$  :



Je vais exposer l'expérience.

1 partie de naphthaline a été chauffée à 280° avec 20 parties d'acide iodhydrique, en solution aqueuse saturée.

La naphthaline a complètement disparu; elle a été remplacée par un carbure liquide. Il s'est produit en même temps une matière charbonneuse, comme avec la benzine. Le volume des gaz formés était peu considérable: c'était de l'hydrogène, mêlé avec une petite quantité d'un carbure forménique très-soluble dans l'alcool.

Je me suis attaché spécialement à l'examen des liquides.

Par deux séries de distillations fractionnées, j'ai isolé un produit principal qui bout entre 200 et 210°. Sa composition répond à la formule de l'hydrure de naphthaline,  $C^{20}H^{10}$ .

C'est un liquide peu mobile, doué d'une odeur désagréable, forte et persistante, qui est celle des carbures liquides au sein desquels la naphthaline cristallise, lorsqu'on rectifie les huiles lourdes de houille. Il est soluble à froid dans l'acide nitrique fumant, sans dégagement de vapeur nitreuse; et l'eau précipite de cette solution un liquide épais, dont l'odeur rappelle à la fois la nitrobenzine et la naphthaline. L'acide sulfurique ordinaire ne l'attaque pas à froid, du moins immédiatement; mais il le dissout sous l'influence de la chaleur. L'acide sulfurique fumant et tiède le dissout mieux encore, avec formation d'un acide conjugué soluble dans l'eau. Le brome l'attaque violemment, avec dégagement d'acide bromhydrique et formation d'un liquide bromé. L'hydrure de naphthaline ne précipite pas la solution alcoolique d'acide picrique. Chauffé au rouge dans un tube de verre vert scellé, il régénère une grande quantité de naphthaline.

Tous ces caractères sont communs à l'hydrure de naphthaline préparé par l'acide iodhydrique, et à celui que l'on peut extraire en nature du goudron de houille.

L'hydrure de naphthaline,  $C^{20}H^{10}$ , que je viens de décrire, lorsqu'il se forme dans la réaction ménagée de l'acide iodhydrique sur la naphthaline, est accompagné par un autre carbure, beaucoup moins abondant, très-analogue, mais qui distille vers 190°. Cet autre carbure est probablement un hydrure de naphthaline, plus saturé et représenté par la formule  $C^{20}H^{12}$ . Mais je ne l'ai pas obtenu en assez grande quantité pour avoir pu le caractériser nettement comme composé distinct.

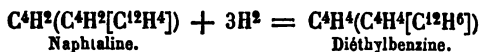
*3° Action plus avancée exercée par une quantité insuffisante d'hydracide sur la naphthaline.*

En poussant la réaction plus loin, c'est-à-dire en en prolongeant la durée sans changer les proportions relatives, j'ai réalisé une hydrogé-



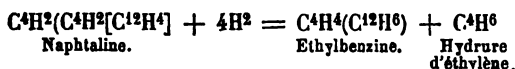
nation plus profonde et des dédoublements remarquables. En effet, l'hydrure de naphthaline disparaît et se trouve remplacé par les corps suivants :

1° Un carbure,  $C^{20}H^{14}$ , que je suis porté à identifier avec la diéthylbenzine :

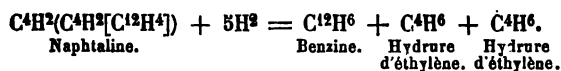


ce corps résulte d'une simple hydrogénation.

2° Par suite de dédoublements, on obtient en même temps l'éthylbenzine :



3° Et une petite quantité de benzine :



Ces dédoublements sont une confirmation de mes recherches synthétiques, relatives à la formation de la naphthaline.

Voici les expériences.

J'ai chauffé 1 partie de naphthaline avec 20 parties d'hydracide à 280°, mais j'ai prolongé la réaction beaucoup plus longtemps que dans les essais précédents.

J'ai obtenu des liquides, des gaz, une matière charbonneuse.

L'iode mis à nu s'élevait à un peu plus de 6 équivalents.

Je me suis attaché spécialement à l'examen des liquides.

Dans une première distillation, les produits ont été fractionnés :

|                           |       |            |
|---------------------------|-------|------------|
| 1 <sup>er</sup> produit : | entre | 80 et 100° |
| 2°                        | —     | 100 150°   |
| 3°                        | —     | 150 180°   |
| 4°                        | —     | 180 200°   |

Il est resté à cette température un résidu, faible d'ailleurs, et qui offrait l'odeur et les propriétés de l'hydrure de naphthaline.

A la deuxième rectification, le 1<sup>er</sup> produit a passé entre 80 et 90°; c'était de la benzine.

Le 2° produit a distillé tout entier avant 110° : il consistait surtout en benzine, mêlée avec un peu du carbure suivant.

Le 3° produit a distillé la seconde fois presque entièrement vers 135° (éthylbenzine).

Le 4° produit a distillé la seconde fois en totalité entre 175 et 180° (diéthylbenzine).

Les produits principaux et les plus abondants sont celui qui bout vers 135°, et celui qui bout entre 175 et 180°.

J'ai soumis ces divers corps à l'étude de leurs réactions et à l'analyse.

Le liquide le plus volatil offre tous les caractères de la benzine. J'ai vérifié notamment sa transformation en nitrobenzine, en aniline, puis en matière colorante bleue.

Le liquide volatil vers 135° offre les caractères de l'éthylbenzine,



Il en présente la composition. Ses réactions sur le brome et sur les acides sulfurique fumant et nitrique fumant sont les mêmes. Ce carbure doit donc être regardé comme de l'éthylbenzine ou un isomère.

Les formules citées plus haut montrent suffisamment les raisons qui me portent à l'identifier avec l'éthylbenzine.

Le liquide volatil entre 175° et 180° offre les caractères, la réaction générale et la composition d'un carbure benzénique,  $C^{20}H^{14}$ . Cette formule représente plusieurs isomères. Mais je regarde mon carbure comme étant la diéthylbenzine, parce que la naphthaline dérive d'une molécule de benzine et de deux molécules d'acétylène. En saturant ces deux dernières d'hydrogène, on doit obtenir un dérivé diéthylé. Cette vue est confirmée par la formation simultanée de l'éthylbenzine et par celle de la benzine elle-même. J'indiquerai tout à l'heure quelques résultats relatifs à l'oxydation de ce même carbure  $C^{20}H^{14}$  qui dérive de la naphthaline.

*4° Action plus avancée quoique encore incomplète de l'hydracide sur la naphthaline.*

Désirant préciser davantage la réaction de l'acide iodhydrique sur la naphthaline, j'ai étudié la réaction d'une proportion d'hydracide supérieure à celle que j'avais employée dans les essais précédents. A cet effet, j'ai employé 25 parties d'hydracide en solution aqueuse saturée pour 1 partie de carbure. Les résultats participent à la fois, comme on va le voir, de ceux de l'expérience précédente et de ceux qui ont été produits sous l'influence de 80 parties d'hydracide; car j'ai obtenu un mélange des deux groupes de carbures formés dans ces deux conditions différentes; cette circonstance m'a paru rendre inutiles les autres essais qui auraient pu être exécutés avec une quantité d'hydracide comprise entre 25 et 80 parties.

J'ai opéré d'ailleurs sur un grand nombre de tubes, afin d'obtenir une quantité suffisante de matière.

Voici le détail de cette expérience.

1 partie de naphthaline et 25 parties d'hydracide ont été chauffées vers 280°. Après refroidissement, on a ouvert les tubes; ils renfermaient des gaz, des liquides et un peu de matière charbonneuse. On s'est borné à l'examen des liquides.

On les a soumis à trois séries de distillations fractionnées.

1° Les deux produits principaux qui ont été ainsi isolés étaient la diéthylbenzine,  $C^{20}H^{14}$ , bouillant entre 175 et 180°, et l'hydrure de décylène,  $C^{20}H^{22}$ , bouillant entre 155 et 160°.

2° On a aussi isolé, quoiqu'en moindre proportion, l'hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ , et caractérisé la benzine,  $C^{12}H^6$ .

3° Entre ces deux carbures et les deux précédents, se trouvait une proportion sensible de liquides, de volatilité intermédiaire, mais dont la séparation exacte n'a pu être réalisée. Ces liquides se comportent, d'après leurs réactions, comme un mélange de carbures forméniques et de carbures benzéniques. Je pense qu'ils sont constitués par un mélange d'hydrure d'octylène,  $C^{16}H^{18}$ , et d'éthylbenzine,  $C^{16}H^{10}$ .

4° Enfin je crois essentiel de signaler une très-petite quantité d'un carbure forménique, lequel, séparé par deux distillations fractionnées, bouillait à la chaleur de la main. Je regarde ce carbure comme de l'hydrure d'amylène,  $C^{10}H^{12}$ ; mais la proportion en était si faible que je n'ai pu en faire une étude approfondie, ainsi que je l'aurais vivement désiré.

L'interprétation de ces divers faits est facile à déduire des résultats obtenus dans les expériences précédentes.

En effet, l'hydrure de décylène ou plutôt de diéthylhexylène,



résulte d'une hydrogénation totale opérée sans dédoublement; la diéthylbenzine,  $C^4H^4(C^4H^4[C^{12}H^6])$ , résulte d'une saturation incomplète;

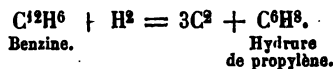
L'hydrure d'hexylène et la benzine répondent à un dédoublement, etc.

Tous ces résultats sont en quelque sorte la somme de ceux qui ont été obtenus dans les expériences 1° et 3°, ce qui me dispense d'y insister davantage.

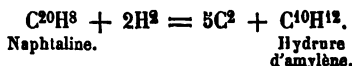
Au contraire, la formation probable de l'hydrure d'amylène mérite quelque attention.

Je regarde cette formation comme corrélatrice de celle de la matière charbonneuse et analogue à celle de l'hydrure de propylène aux dépens de la benzine. On a vu que la benzine se détruit, sous l'influence

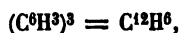
d'une quantité insuffisante d'hydracide, avec mise à nu de la moitié de son carbone; tandis que l'autre moitié passe à l'état de carbure saturé (pages 21 et 25) :



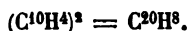
La naphthaline donnerait naissance de même à l'hydrure d'amyène :



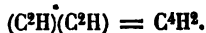
Pour concevoir cette formation, de même que nous avons regardé la benzine comme dérivée d'un résidu propylique doublé,



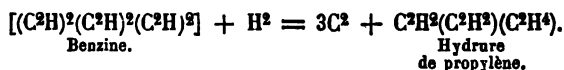
on peut regarder la naphthaline comme dérivée d'un résidu amylique doublé,



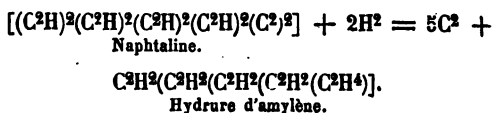
Ces relations s'expliquent d'ailleurs, dans les deux cas, en remontant jusqu'à l'acétylène, générateur primitif de la benzine et de la naphthaline, et en se rappelant que l'acétylène est un résidu méthylique doublé,



Dans la transformation de la benzine en hydrure de propylène et matière charbonneuse, nous avons admis que les trois molécules d'acétylène, soudées dans la benzine, se détruisent chacune par moitié, tandis que les trois moitiés ou résidus méthyliques qui restent se combinent, en étant saturés d'hydrogène, de façon à constituer l'hydrure de triméthylène (hydrure de propylène),



On peut représenter d'une manière toute semblable la formation de l'hydrure d'amyène avec la naphthaline : les cinq molécules d'acétylène dont elle dérive se détruisant chacune par moitié, tandis que les cinq autres moitiés ou résidus méthyliques se combinent, en étant saturés d'hydrogène, de façon à constituer l'hydrure de pentaméthylène ou hydrure d'amyène,



Les formules seraient tout à fait symétriques, si l'on rapportait cette réaction à l'hydrure de naphthaline, au lieu de la naphthaline.

Ce qui m'a engagé à insister sur cette discussion, ce sont les transformations du térébenthène et de ses isomères,  $C^{20}H^{16}$ , en hydrure d'amylène  $C^{10}H^{12}$ , d'une part, et en carbures benzéniques,  $C^{20}H^{14}$  et autres, d'autre part; transformations qui établissent le passage entre les carbures amyliques, de la série grasse, et les carbures benzéniques, de la série aromatique; comme je le montrerai dans la dernière section de cette quatrième partie. Mais je ne veux pas insister davantage ici sur ces relations, dont l'étude réclame de nouvelles expériences en ce qui touche la naphthaline.

Je vais au contraire rapporter quelques observations relatives à l'oxydation du carbure  $C^{20}H^{14}$ , dérivé de la naphthaline.

J'ai admis plus haut comme probable l'identité de ce carbure avec la diéthylbenzine  $C^4H^4(C^4H^4[C^{12}H^6])$ . J'ai cherché quelque preuve directe de cette identité. L'analogie des réactions et des propriétés physiques entre les carbures métamères  $C^{20}H^{14}$  est si grande, qu'il n'est pas facile de les distinguer, dans l'état présent de la science, surtout si l'on n'opère pas sur de très-grandes quantités de matières. Cependant j'ai pensé à tirer parti du caractère suivant, comme propre au moins à établir que le nouveau carbure appartient à la série benzénique.

On sait que la naphthaline, soumise aux agents d'oxydation, donne naissance à l'acide phthalique,  $C^{16}H^6O^8$ . Or cet acide est très-distinct par ses propriétés d'un acide isomère, l'acide téréphthalique, lequel se forme dans l'oxydation du xylène,  $C^{16}H^{10}$ , et des homologues plus élevés de la benzine, ainsi que dans celle de la diéthylbenzine et de l'essence de térébenthine.

Sans revenir sur l'interprétation que j'ai proposée pour expliquer l'isomérisation de ces deux acides, en regardant l'acide phthalique comme un dérivé éthylique, et l'acide téréphthalique comme un dérivé diméthyl-lique, je me bornerai à remarquer ici que la formation de l'un ou de l'autre de ces deux acides distingue les dérivés naphthaliques des dérivés diméthyl ou diéthylbenzéniques. Si donc le nouveau carbure,  $C^{20}H^{14}$ , participe encore du groupement naphthalique, c'est-à-dire si c'est un trihydrure de naphthaline,  $C^{20}H^8, 3H^2$ , il devra fournir de l'acide phthalique. Mais, si ce carbure a changé de série, comme je le suppose, par suite de la saturation hydrogénée des molécules acétyliques constitutives de la naphthaline,



bref, s'il a passé à l'état de diéthylbenzine, il devra fournir de l'acide téréphtalique.

Pour vérifier cette conclusion, j'ai oxydé mon carbure  $C^{20}H^{14}$ , par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, conformément à un procédé bien connu, et j'ai tiré parti des réactions suivantes propres à l'acide téréphtalique.

Lorsque cet acide prend naissance dans l'oxydation prolongée d'un carbure par l'acide chromique, il se sépare et se manifeste sous la forme d'une matière blanche insoluble, que l'on peut isoler par des décantations et des lavages à l'eau; on la dissout alors dans une très-petite quantité de potasse; on filtre, on ajoute à la liqueur limpide un léger excès d'acide chlorhydrique, ce qui reprécipite l'acide téréphtalique, ainsi que les autres acides aromatiques. On verse sur le tout un peu d'éther et on agite: les acides aromatiques se dissolvent dans la couche étherée, tandis que l'acide téréphtalique, également insoluble dans l'eau et dans l'éther, se manifeste sous la forme d'une poudre blanche qui demeure suspendue à la surface de séparation de l'eau et de l'éther, et qui remonte même le long des parois du verre.

L'aspect du tout est analogue à celui d'un essai de sulfate de quinine mêlé de cinchonine et traité par l'ammoniaque et l'éther.

Comme contrôle, il est utile de redissoudre cette poudre dans la potasse, de reprendre la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique et de renouveler l'épreuve par l'éther.

Ce sont là des caractères tout à fait spécifiques de l'acide téréphtalique, surtout si l'on tient compte de sa formation dans une liqueur renfermant de l'acide chromique (1). Ils permettent de manifester de très-petites quantités de cet acide, et par conséquent des carbures qui lui donnent naissance.

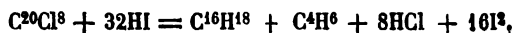
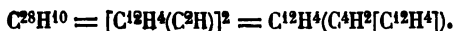
J'ai exécuté ces réactions avec le carbure  $C^{20}H^{14}$ , dérivé de la naphthaline, et j'ai reproduit les caractères de l'acide téréphtalique. Si donc ces caractères sont concluants, comme je le pense, et sauf vérification plus complète, nous pouvons admettre que nous sommes passé de la série naphthalique à la série benzénique par hydrogénation et sans perte de carbone.

(1) Les homologues de l'acide téréphtalique offriraient sans doute des propriétés semblables. — La naphthaline, traitée de la même manière, fournit une matière colorante rouge, peu soluble dans l'éther. Pour constater nettement l'absence de l'acide téréphtalique, il faut alors isoler cette matière par filtration, la redissoudre dans un carbonate alcalin, reprécipiter par l'acide chlorhydrique et agiter de nouveau avec de l'éther. On laisse éclaircir celui-ci, on le décante, et on agite avec une nouvelle proportion d'éther. On parvient ainsi à dissoudre sans résidu la matière colorante rouge, dérivée de la naphthaline.

II. *Naphtaline perchlorée* :  $C^{20}Cl^8$ .

On a préparé ce corps en traitant la naphtaline d'abord par le chlore libre; puis on a épuisé l'action du chlore, en le faisant agir sur les premiers produits chlorés dissous dans le perchlorure d'antimoine. La naphtaline perchlorée ainsi formée se présente en gros cristaux, qui ne sont peut-être pas identiques avec la naphtaline perchlorée de Laurent. Sa composition a été vérifiée par l'analyse. Nous reviendrons sur ce corps, M. Jungfleisch et moi.

J'ai chauffé la naphtaline perchlorée à  $280^\circ$  avec 80 parties d'acide iodhydrique. J'ai obtenu les mêmes résultats qu'avec la naphtaline, si ce n'est que le produit principal était de l'hydrure d'octylène,  $C^{16}H^{18}$  (ou plutôt d'éthylhexylène) avec la naphtaline perchlorée; tandis que le même carbure est fort peu abondant avec la naphtaline elle-même. Sa formation répond à l'équation suivante :

III. *Anthracène* :  $C^{28}H^{10}$ .

J'ai déjà signalé dans ce recueil (t. VIII, p. 238) les produits formés par la réaction de l'acide iodhydrique sur l'anthracène. Je ne crois pas nécessaire de revenir sur l'étude de ces produits, laquelle s'exécute exactement par les mêmes procédés que celle des produits formés par la naphtaline. Je me bornerai à reproduire le tableau des réactions, afin de présenter ici complètement les données relatives à l'étude des carbures complexes au moyen de l'acide iodhydrique.

1° *Action d'un excès d'hydracide sur l'anthracène.*

Elle fournit :

1° L'hydrure de tétradécylène, produit principal,



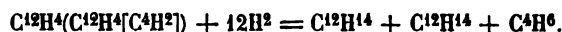
lequel représente plutôt un hydrure d'éthylidihexylène, si l'on tient compte de la constitution de l'anthracène,



2° L'hydrure d'heptylène, en quantité notable, lequel répond au toluène, générateur primitif de l'anthracène,



3° Une petite quantité d'hydrures d'hexylène et d'éthylène, correspondant à un dédoublement,

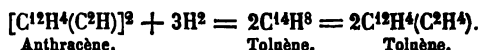


4° Un carbure forménique dont le point d'ébullition est supérieur à 360° et qui dérive d'une condensation polymérique,  $C^{36}H^{58}(?)$ .

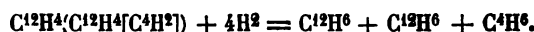
2° Action d'une quantité d'hydracide insuffisante sur l'anthracène.

On obtient :

1° Le toluène, produit principal,



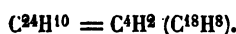
2° Une trace de benzine et d'hydrure d'éthylène,



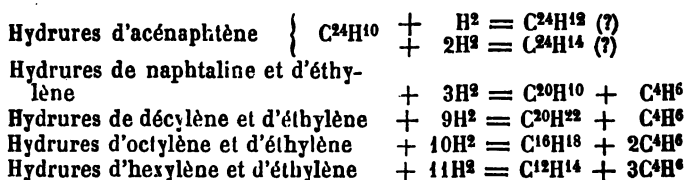
3° Une petite quantité d'un carbure liquide, volatil au-dessus de 260° et qui paraît être un hydrure d'anthracène (?),



IV. Acénaphène :  $C^{24}H^{10}$ .



J'ai développé, dans le présent recueil (t. VIII, p. 253), la réaction de l'acide iodhydrique sur l'acénaphène dans diverses conditions. Je me bornerai à reproduire ici la liste des réactions observées.



Il convient maintenant de parler des résultats que j'ai obtenus en faisant agir l'acide iodhydrique sur divers corps oxygénés qui se rattachent aux carbures pyrogénés complexes, tels que l'alizarine et les acides phtalique et téréphtalique.

#### V. Alizarine.

L'alizarine a été tour à tour représentée par la formule  $C^{14}H^{50}O^4$ , déduite de l'analyse de ses combinaisons avec les bases (Schunck), et par la formule  $C^{30}H^6O^6$  (Wolff et Strecker), appuyée sur ses analogies



avec l'acide naphthalique chloré,  $C^{20}H^5ClO^8$ , et sur sa transformation en acide phthalique,  $C^{16}H^6O^8$ , lequel dérive aussi de la naphthaline.

Tout récemment, MM. Græbe et Liebermann ont changé l'alizarine en anthracène,  $C^{28}H^{10}$ , au moyen du zinc en poudre, réaction qui les conduit à proposer la formule  $C^{28}H^9O^8$ , laquelle ne diffère de la formule de Schunck doublée,  $C^{28}H^{10}O^8$ , que par 2 équivalents d'hydrogène.

J'ai vérifié l'exactitude de cette réaction remarquable et j'ai constaté l'identité parfaite (1) de l'anthracène de l'alizarine avec celui du goudron de houille, comme avec celui que j'ai formé synthétiquement en 1866 par diverses méthodes (voir ce Recueil, t. VIII, p. 231).

J'ai étudié avec soin l'action de l'acide iodhydrique sur l'alizarine. J'avais déjà fait, l'an dernier, quelques essais sommaires sur ce sujet; je les ai repris récemment, d'une manière plus approfondie. J'ai opéré dans six conditions différentes, à savoir, en mettant en présence à 280° 1 partie d'alizarine et 20, 36, 50, 60, 80 et 100 parties d'hydracide, en solution saturée à froid.

En présence de 100 parties d'hydracide, l'alizarine se change à peu près complètement en carbures saturés; en présence de 20 parties d'hydracide, elle ne fournit guère qu'une matière charbonneuse. Les autres résultats sont intermédiaires.

Dans aucun cas l'alizarine n'a donné lieu à un carbure unique; mais elle a fourni des mélanges fort compliqués, et que je n'ai pas réussi à séparer entièrement et avec pleine certitude en un petit nombre de carbures définis.

Je signalerai seulement comme les plus abondants, parmi les carbures obtenus dans la réduction totale, et séparés par trois séries de distillations fractionnées, les corps suivants :

1° Un carbure forménique oléagineux, qui bout entre 270 et 280°. Ce carbure résiste aux acides sulfurique fumant et tiède, nitrique fumant, à leur mélange, au brome, etc. Il offre la composition et les propriétés d'un hydrure d'hexadécylène,  $C^{32}H^{34}$ . Ce carbure se forme aussi en présence de 36, 50, 60, 80 parties d'hydracide. Mais, dans ces dernières conditions, et surtout avec 36 et 50 parties d'hydracide, ce carbure est mélangé avec un autre carbure beaucoup moins abondant, de même volatilité, attaquant par les acides sulfurique fumant et nitrique fumant. Par son odeur et ses propriétés, cet autre carbure

(1) L'anthracène de l'alizarine forme le picrate spécifique; il donne naissance, avec le réactif anthracénonitré de M. Fritzsche, aux lamelles rose violacé caractéristiques.

rappelle les corps qui accompagnent l'acénaphthène dans les huiles lourdes du goudron de houille.

2° Un carbure forménique volatil au-dessus de 300°.

Ces deux carbures sont les plus abondants. J'ai aussi observé, mais en moindre proportion :

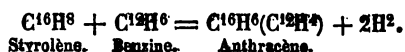
3° Un carbure forménique bouillant entre 110° et 120°, et offrant les propriétés de l'hydrure d'octylène,  $C^{16}H^{18}$ .

4° Un carbure forménique volatil au-dessous de 80°, et qui paraît être l'hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{16}$ . Ce même carbure se manifeste lorsqu'on opère avec 50 parties d'hydracide; mais il est mêlé alors avec une trace de benzine ou d'un carbure analogue.

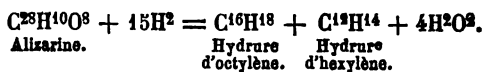
Il y a encore d'autres carbures que je n'ai pas réussi à séparer d'une manière suffisante.

Ces résultats sont difficiles à interpréter. Cependant, il me semble permis d'en conclure qu'une transformation polymérique s'exerce au début de la réduction, soit sur l'alizarine, soit sur les premiers produits de son hydrogénation. Le dérivé polymérique qui prend ainsi naissance éprouve, par le fait d'une hydrogénation plus avancée, toute une suite de dédoublements, lesquels donnent naissance à un mélange final fort compliqué.

Si l'on adopte la formule  $C^{28}H^{40}O^8$ , ou  $C^{28}H^8O^8$ , pour l'alizarine, et si on rattache ce corps à l'anthracène,  $C^{26}H^{16}$ , la formation des carbures  $C^{16}H^{18}$  et  $C^{12}H^{14}$  résulterait d'un dédoublement, correspondant à la constitution théorique que j'attribue à l'anthracène d'après mes expériences synthétiques. En effet, l'anthracène résulte soit de l'union successive et directe de deux molécules de benzine avec une molécule d'éthylène (1), soit et plus simplement de l'union directe d'une molécule de benzine et d'une molécule de styrolène (2):



On conçoit dès lors comment l'anthracène, en étant saturé d'hydrogène, pourrait fournir à la fois l'hydrure d'octylène,  $C^{16}H^{18}$ , et l'hydrure d'hexylène,  $C^{12}H^{14}$ . La même conclusion s'applique à l'alizarine, quelle que soit la formule rationnelle par laquelle on veuille la dériver de l'anthracène :



(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 283.

(2) *Même Recueil*, t. VII, p. 288.

Cette constitution rend également compte de la transformation de l'alizarine en acide phtalique  $C^{16}H^6O^8$  (1).

Quant au carbure  $C^{32}H^{34}$ , sa formation s'expliquerait par le dédoublement analogue d'un dérivé polymérique intermédiaire et renfermant  $56 = 2 \times 28$  équivalents de carbone.

Le carbure forménique volatil au-dessus de  $360^\circ$  n'est peut-être même autre que le carbure saturé  $C^{56}H^{58}$ .

Mais je ne veux pas m'étendre davantage sur cette discussion, d'autant que la naphthaline, dérivée du styrolène et de l'acétylène, peut aussi produire par des dédoublements des corps renfermant 16 équivalents de carbure, tels que l'acide phtalique et l'hydrure d'octylène.

Terminons par deux remarques générales, indépendantes de la formule de l'alizarine.

Il résulte d'abord de mes observations, que l'alizarine ne présente pas une grande tendance à former une suite d'hydrures intermédiaires et relativement saturés, avant d'arriver à l'état de carbures forméniques; quelles que soient les quantités relatives d'hydracide et d'alizarine mises en présence, à  $180^\circ$ , on obtient toujours les carbures forméniques comme produits prédominants. L'alizarine s'écarte notablement par là de la naphthaline et du styrolène.

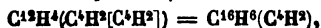
Cependant l'alizarine, en présence d'un grand excès d'hydracide, se change complètement en carbures saturés; en définitive, elle se comporte à cet égard comme tous les autres principes organiques sur lesquels j'ai expérimenté: c'est la conséquence la plus essentielle que je veuille tirer aujourd'hui de mes expériences sur l'alizarine.

#### VI. Acide phtalique: $C^{16}H^6O^8 = C^{12}H^4(C^4H^2O^8)$ .

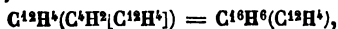
Dans ce qui précède, il a été souvent question de l'acide phtalique, envisagé comme caractéristique de la naphthaline. Cette circonstance m'a engagé à étudier spécialement son hydrogénation. Une partie d'acide phtalique, chauffée avec 80 parties d'hydracide à  $280^\circ$ , s'est changée en carbures forméniques. Ces carbures, soumis à deux séries de distillations, se résolvent entièrement dans les deux corps suivants:

1° Un liquide qui bout entre  $91$  et  $93^\circ$  et qui constitue la majeure

(1) A ce titre l'anthracène doit aussi fournir de l'acide phtalique. La production de cet acide, soit avec la naphthaline,



soit avec l'anthracène,



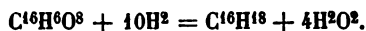
s'expliquera aisément par les formules qui précèdent.

partie du produit. Il offre la composition et toutes les propriétés de l'hydrure d'heptylène,  $C^{14}H^{16}$ .

2° Une petite quantité d'un carbure forménique bouillant entre 110 et 120°, et offrant les propriétés de l'hydrure d'octylène,  $C^{16}H^{18}$ .

Ces résultats sont faciles à expliquer.

En effet, l'hydrure d'octylène résulte d'une hydrogénation régulière de l'acide phthalique :

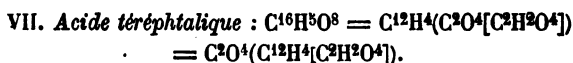


Ce phénomène est semblable à la transformation de l'acide succinique,  $C^8H^6O^8$ , en hydrure de butylène,  $C^8H^{10}$ . D'après la constitution que j'attribue à l'acide phthalique, le carbure qui en dérive serait un hydrure d'éthylhexylène,  $C^4H^4(C^{12}H^{14})$ .

Cependant la haute température, nécessaire pour la réaction, détermine un dédoublement partiel de l'acide phthalique. De là résulte l'hydrure d'heptylène :



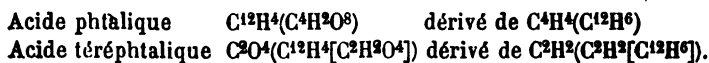
Sa formation répond à la métamorphose, découverte par MM. Depouilly, de l'acide phthalique en acide benzoïque,  $C^{14}H^{16}O^4$ .



Une partie de cet acide, chauffée à 280° avec 80 parties d'hydracide, se change en un carbure forménique unique, l'hydrure d'heptylène,  $C^{14}H^{16}$ , qui bout entre 91 et 93°.



Ce fait, rapproché de la formation de l'hydrure d'octylène avec l'acide phthalique, semble indiquer une moindre stabilité dans l'acide téréphthalique. La différence entre les réactions des deux acides est explicable, d'ailleurs, par les formules rationnelles que je leur attribue :



Avant de tirer des résultats précédents les conséquences générales qui en découlent, je veux encore exposer les réactions de l'acide iodhydrique sur les carbures polymères proprement dits, tels que les polymères de l'éthylène, du propylène, de l'amylène et du térébenthène.

**Électrolyse de l'acide succinique, par M. Edme BOURGOIN.***I. Succinate neutre de soude.*

Ce sel en solution concentrée s'électrolyse assez facilement. L'effet principal consiste dans la séparation de l'acide et de l'alcali : la solution devient alcaline au pôle négatif, fortement acide au pôle positif, où l'on recueille un gaz formé en grande partie d'oxygène.

Voici l'analyse de ce gaz au début de l'expérience :

|                              |                 |                   |
|------------------------------|-----------------|-------------------|
| Divers gaz                   | 224             | } $C^2O^4 = 31$   |
| Après l'action de la potasse | 193             |                   |
| — — acide pyrogal.           | 18              |                   |
| — — Brome                    | 18              |                   |
| — — Chlorure acide           | 6               | $C^2H^{2n} = 175$ |
|                              |                 | $C^2O^2 = 12$     |
|                              | $C^2O^4 = 13,8$ |                   |
|                              | $O^2 = 78,1$    |                   |
|                              | $C^2O^2 = 5,3$  |                   |
|                              | Az = 2,8        |                   |

L'expérience ayant été arrêtée après 24 heures, deux prises ont été faites près des pôles. Voici le résultat des dosages.

**1° Solution primitive :**

2<sup>cc</sup> donnent :  $SNaO^4 = 0,358$        $C^8H^4Na^2O^8 = 0,409$

**2° Liq. Positif (acide) :**

2<sup>cc</sup> donnent :  $SNaO^4 = 0,308$       "      0,351  
 2<sup>cc</sup> ont exigé pour la saturation      87 div. de baryte (1)  
 Acide libre      0,059

**3° Liq. Négatif (alcalin) :**

2<sup>cc</sup> donnent :  $SNaO^4 = 0,408$       "      0,466  
 0,289 ( $S^2H^2O^8$ ) occupent      353,5 div.  
 2<sup>cc</sup> liq. N. ont exigé pour la saturation      46 div. d'eau  
 Acide libre dans 2<sup>cc</sup>      0,030

On conclut de là :

Perte de sel { Au pôle P. 0,408 — 0,351 = 0,047  
 Au pôle N. 0,408 — (0,466 - 0,061) = 0,003

Ainsi le sel décomposé est presque exclusivement formé par le pôle positif, l'alcali libre ayant en quelque sorte préservé le sel de toute altération au pôle négatif.

Ces déterminations ne peuvent laisser aucun doute sur la manière

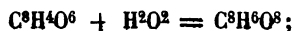
(1) 0,289 ( $S^2H^2O^8$ ) exigeant pour la saturation 510 div. de baryte.

dont se comporte le courant : il sépare l'élément basique qui va au pôle négatif, tandis que le reste du sel va au pôle positif :



Tandis que le sodium se comporte à la manière ordinaire en décomposant l'eau, les éléments de l'acide anhydre éprouvent deux séries de réactions :

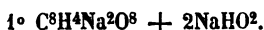
1° L'acide anhydre reproduit au sein de l'eau l'acide ordinaire,



2° Une petite quantité des éléments de l'acide est détruite par l'oxygène et donne de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et de l'eau, d'après une équation analogue à la suivante :



## II. Succinate de soude et alcali.



Le dégagement n'a lieu que lentement au pôle positif, tandis qu'il se produit un vif dégagement d'hydrogène au pôle négatif. Il ne s'est pas dégagé d'éthylène au pôle positif. Voici du reste l'analyse du gaz après 48 heures.

|                              |     |                                 |       |
|------------------------------|-----|---------------------------------|-------|
| Vol. gaz                     | 288 | } C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> | ,     |
| Après l'action de la potasse | 288 |                                 |       |
| — — pyrogal.                 | 55  | O <sup>2</sup>                  | = 238 |
| — — brome                    | 55  | C <sup>2n</sup> H <sup>2n</sup> | = „   |
| — — chlorure acide           | 4   | C <sup>2</sup> O <sup>2</sup>   | = 51  |

Voici, pour abréger, le tableau de toutes les analyses :

| GAZ.                               | 1 h. à 48 h. | 24 heures. | 48 heures. | 60 heures. | 3 jours. | 4 jours. | 5 jours. | 6 jours. | 7 jours. |
|------------------------------------|--------------|------------|------------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| O <sup>2</sup> .....               | 86.5         | 86.9       | 80.9       | 80.0       | 83.7     | 85.8     | 90.2     | 95.0     | 96.4     |
| C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> .... | 10.8         | 11.2       | 17.7       | 18.1       | 15.7     | 13.4     | 9.2      | 3.8      | 2.8      |
| Az.....                            | 2.7          | 1.9        | 1.4        | 1.9        | 0.6      | 0.8      | 0.6      | 1.2      | 0.8      |



On remarque que les gaz analysés dans les expériences précédentes ne renferment pas d'acide carbonique; cependant ce gaz se forme en réalité, mais il est complètement retenu par le grand excès d'alcali

libre que contient la dissolution, celle-ci étant encore fortement alcaline au pôle positif à la fin de l'expérience. Lorsque l'on électrolyse une solution de même concentration mais moins alcaline, il ne se dégage tout d'abord qu'un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone, mais l'acide carbonique finit par apparaître dans le mélange gazeux.

Voici les résultats obtenus avec la solution ci-dessus :

|                        | De 4 à 24. | De 24 à 48. |
|------------------------|------------|-------------|
| $\text{C}^2\text{O}^4$ | "          | 32,6        |
| $\text{O}^2$           | 93,4       | 63,2        |
| $\text{C}^2\text{O}^2$ | 5,5        | 3,2         |
| Az                     | 1,1        | 1           |



Lorsque l'on soumet à l'action du courant une solution modérément alcaline et très-concentrée de succinate de soude, faite par exemple dans les proportions ci-dessus, les résultats que l'on obtient sont bien différents de ceux qui précèdent. C'est alors que l'on observe la réaction indiquée par M. Kekulé, car l'éthylène se manifeste dès le début de l'expérience.

Analyse du gaz après 4 heures :

|                              |     |                          |      |
|------------------------------|-----|--------------------------|------|
| Vol. gaz                     | 250 | } $\text{C}^2\text{O}^4$ | 132  |
| Après l'action de la potasse | 118 |                          |      |
| — — pyrogal.                 | 60  |                          |      |
| — — brome                    | 6,5 |                          |      |
|                              |     | $\text{O}^2$             | 58   |
|                              |     | $\text{C}^2\text{H}^4$   | 53,5 |

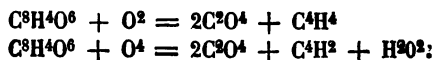
Le résidu 6,5 a brûlé avec une flamme bleue, ce qui indique la présence de l'oxyde de carbone. On a du reste :

|                                                                       |      |                          |        |
|-----------------------------------------------------------------------|------|--------------------------|--------|
| Gaz (moins $\text{C}^2\text{O}^4, \text{O}^2, \text{C}^4\text{H}^4$ ) | 40,5 | } $\text{C}^2\text{O}^2$ | = 15,5 |
| Chlorure acide                                                        | 25   |                          |        |
| $\text{C}^2\text{O}^4$                                                | =    | 52,8                     |        |
| $\text{O}^2$                                                          | =    | 23,2                     |        |
| $\text{C}^4\text{H}^4$                                                | =    | 21,4                     |        |
| $\text{C}^2\text{O}^2$                                                | =    | 1                        |        |
| Az                                                                    | =    | 1,6                      |        |

La quantité d'oxyde de carbone est assez faible et elle paraît diminuer encore, car le gaz n'en renferme plus que des traces après 20 heures.

La réaction du brome indique bien la présence d'un carbure éthylénique, mais elle n'exclut pas celle d'un carbure acétylénique. J'ai reconnu que constamment l'éthylène est accompagné d'acétylène. On se rendra compte de la formation de ce dernier corps, en admettant que

l'action fondamentale du courant étant produite, l'oxygène mis en liberté brûle graduellement les éléments de l'acide anhydre :



Voici une analyse eudiométrique qui confirme les résultats qui précèdent; elle a été effectuée sur le gaz qui s'est dégagé entre 6 et 24 heures :

|                                           |      |                               |                       |
|-------------------------------------------|------|-------------------------------|-----------------------|
| 1° Vol. gaz                               | 82   | } $\text{C}^2\text{O}^4 = 46$ |                       |
| Par la potasse                            | 36   |                               |                       |
| — pyrogallate                             | 20   | } $\text{O}^2 = 16$           |                       |
| 2° Gaz (privé de $\text{C}^2\text{O}^4$ ) | 72,5 |                               |                       |
| Par le pyrogallate                        | 43   | } $\text{O}^2 = 29,5$         |                       |
| 3° Gaz (moins $\text{C}^2\text{O}^4$ )    | 59,5 |                               |                       |
| Oxygène ajouté                            | 89   | } 148,5                       | } Diminution de V. 66 |
| Après la combustion                       | 82,5 |                               |                       |
| Absorption par la potasse                 | 17,5 | } 17,5                        | } Acide carbonique 65 |
| — par le pyrogallate                      | 1,5  |                               |                       |

Soit :  $\text{C}^4\text{H}^4 = x$ ;  $\text{C}^4\text{H}^2 = y$ ;  $\text{C}^2\text{O}^2 = z$  —

$$\begin{aligned} x + y + 2 &= 32,8 & x &= 31,8 \\ 4x + 3,5y + 1,5z &= 131 & \text{d'où } y &= 0,4 \\ 2x + 2y + z &= 65 & z &= 1,6 \end{aligned}$$

On remarquera que les analyses faites à l'aide des réactifs ou par les procédés eudiométriques ne peuvent déceler la formation de l'éther méthylique, annoncée par M. Kolbe; à la rigueur, il pourrait se produire un mélange d'éthylène, d'acétylène et d'éther méthylique.

Les expériences de M. Kékulé, tout en établissant la production de l'éthylène, et les miennes, celle de l'acétylène, ne nous apprennent rien sur cette question. En s'appuyant sur la grande solubilité de cet éther dans l'eau, j'ai résolu le problème de la manière suivante :

Une certaine quantité de gaz ayant été recueillie sur le mercure, j'ai enlevé l'acide carbonique à l'aide d'un morceau de potasse à peine humectée; l'absorption étant terminée, j'ai introduit un volume d'eau égal à la moitié environ du volume gazeux :

|                          |       |                                 |
|--------------------------|-------|---------------------------------|
| Vol. gaz                 | 241,5 | } $\text{C}^2\text{O}^4 = 47,5$ |
| Potasse humide           | 194   |                                 |
| Après l'action sur l'eau | 190,5 |                                 |

Si l'on observe, d'une part, que la petite absorption qui s'est produite doit être attribuée en partie à la solubilité propre du résidu gazeux, et que, d'autre part, il est difficile d'enlever complètement l'acide carbonique par le procédé employé, on arrivera à cette conclusion où l'éther méthylique n'existe pas dans le mélange gazeux.



En résumé, les succinates en solution alcaline peuvent donner au pôle positif un mélange complexe formé d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'éthylène, d'acétylène et d'oxygène ; de plus, ils sont très-convenables pour mettre en relief la théorie générale de l'électrolyse des acides organiques, telle que je l'ai formulée, puisque l'on peut à volonté faire prédominer, dans une liqueur très-alcaline, les réactions secondaires ; dans une solution faiblement alcaline et très-concentrée, la réaction caractéristique de l'acide succinique ; enfin, dans un sel neutre, l'action fondamentale du courant électrique.

### III. Acide succinique libre.

|                |         |                     |
|----------------|---------|---------------------|
| Solution acide | Pôle P. | 24 <sup>oo</sup> ,3 |
|                | Pôle N. | 24 <sup>oo</sup> ,3 |

L'électrolyse est difficile. Il ne s'est dégagé en quatre jours que 45<sup>oo</sup> de gaz dont voici la composition :

|                               |   |      |
|-------------------------------|---|------|
| C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> | = | 2,2  |
| C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> | = | 2,3  |
| O <sup>2</sup>                | = | 94,4 |
| Az                            | = | 1,1  |

L'expérience a été arrêtée alors qu'il commençait à se déposer de fins cristaux d'acide succinique sur l'électrode positif. Ce fait, à lui seul, indique qu'il y a concentration d'acide au pôle positif, déduction confirmée par les dosages suivants :

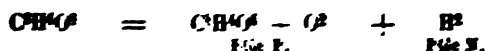
|                                                                        |                       |   |                    |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|--------------------|
| 0,289 (S <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ) étant saturé par | 220,5 div. de baryte. |   |                    |
| 10 <sup>oo</sup> Sol. acide a exigé                                    | 295                   | — | acide libre 0,4655 |
| Sol. P.                                                                | 310                   | — | — 0,4992           |
| Sol. N.                                                                | 275                   | — | — 0,4339           |

Perte d'acide :

$$0,9310 - 0,9221 = 0,0089$$

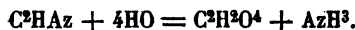
Il ne s'est donc décomposé qu'une très-faible quantité d'acide, ce qui est d'accord avec l'analyse gazeuse qui précède.

Cette expérience ne peut laisser aucun doute sur la marche de l'électrolyse : l'acide succinique se comporte, sous l'influence du courant, de la même manière que les acides minéraux, l'acide sulfurique par exemple, la seule différence consistant dans la destruction d'une très-petite quantité d'acide par l'oxygène. Bref, l'action du courant sur l'acide succinique est la suivante :



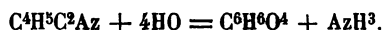
**Recherches relatives à l'action du chlorure de cyanogène sur le zinc-éthyle, par M. H. GAL.**

L'acide cyanhydrique, sous l'action de la potasse, se dédouble en acide formique et en ammoniaque, d'après la formule

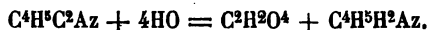


En présence de cette réaction, il est difficile de dire dans lequel des deux corps se retrouve l'hydrogène de l'acide cyanhydrique. En remplaçant l'hydrogène de cette substance par un radical alcoolique ( $\text{C}^4\text{H}^5$ , par exemple) et faisant intervenir l'action de l'hydrate de potasse sur ce nouveau composé, nous devons, par l'étude de sa décomposition, arriver à la solution de la question.

Or, nous sommes ici en présence de deux substances isomères : l'une bouillant à 98 degrés, et qui, ainsi que l'ont démontré MM. Dumas, Malagutti et Leblanc, donne les résultats suivants :



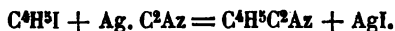
L'autre qui bout à 82 degrés et fournit, d'après M. Hofmann (1), la réaction



La première formule nous apprend donc que  $\text{C}^4\text{H}^5$  prend la place d'un équivalent d'hydrogène dans l'acide formique, et que, par conséquent, dans les produits de la décomposition de l'acide cyanhydrique, c'est dans l'acide formique qu'il faut chercher l'hydrogène de cet hydracide.

La deuxième formule nous montre le contraire, et tend à nous faire admettre que l'hydrogène de l'acide cyanhydrique se retrouve dans l'ammoniaque.

La question est donc indécise, à cause de l'existence de ces deux isomères. En examinant cependant le mode de préparation de ces deux éthers, on serait tenté de considérer le deuxième comme le véritable dérivé de l'acide cyanhydrique ; on l'obtient en effet par l'action de l'iodeure d'éthyle sur le cyanure d'argent :



Cette formule semble bien indiquer que cet éther provient de la substitution de  $\text{C}^4\text{H}^5$  à l'argent du cyanure métallique, et, par suite, à l'hydrogène de l'acide cyanhydrique.

Mais si l'on fait réagir le chlorure de cyanogène gazeux sur le zinc

(1) Et M. A. Gautier, *Bulletin de la Soc. chim.*, [2], t. VIII, p. 216. (Réd.)

éthyle, on obtient, ainsi que l'expérience me l'a démontré, un liquide bouillant à 98 degrés, identique avec l'ancien éther cyanhydrique. La formule de la réaction est la suivante :



Ce mode de formation des éthers est aussi général que celui qui consiste à faire réagir l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent correspondant; on devait donc, par ce procédé, s'attendre à obtenir le même composé que par la réaction dont s'est servi Meyer. C'est ce qui n'a pas lieu, ainsi que je viens de le dire; de sorte qu'après toutes les recherches faites sur l'acide cyanhydrique, il nous est impossible aujourd'hui de dire quelle est la constitution de l'acide cyanhydrique et d'indiquer quel est celui des deux éthers connus qui doit être considéré comme l'homologue de cet acide.

## ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

### CHIMIE GÉNÉRALE.

**Solubilité de quelques carbonates terreux et métalliques dans l'eau chargée d'acide carbonique, par M. Ed. WAGNER (1).**

Le carbonate de baryte récemment précipité se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique, à chaud, sous une pression d'environ 6 atmosphères. Par l'ébullition de la liqueur à l'air libre, le carbonate se dépose peu à peu sous forme cristalline (Withérite), sans qu'il en reste trace en dissolution. A l'air libre, à la température ordinaire, la solution laisse déposer un mélange de carbonate cristallisé et de carbonate amorphe. Lorsqu'on précipite une solution très-étendue de chlorure de baryum par du sesquicarbonate de soude, il se précipite du carbonate neutre de baryte, tandis que la solution retient du bicarbonate. L'auteur n'admet pas l'existence de l'hexacarbonate barytique de Lassaigue. 1 litre d'eau peut dissoudre 7<sup>gr</sup>,50 de carbonate de baryte neutre, sous l'influence de l'acide carbonique.

Du carbonate de cuivre précipité fut chauffé avec de l'eau, dans une

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 233, 1867, n° 20.

atmosphère d'acide carbonique, sous une pression d'environ 6 atmosphères ; la liqueur filtrée était verdâtre et laissa déposer du carbonate de cuivre amorphe par l'ébullition ; l'excès de carbonate était devenu cristallin. 1 partie de carbonate de cuivre se dissout dans 4690 parties d'eau chargée d'acide carbonique (3333 parties d'après Lassaigue).

Le carbonate de zinc se dissout dans 188 parties d'eau (1428 parties d'après Lassaigue.)

Le carbonate ferreux exige 1380 parties d'eau chargée d'acide carbonique pour se dissoudre. La solution laisse déposer les deux carbonates à l'état amorphe.

D'après Lassaigue, 2500 parties d'eau dissolvent 1 partie de carbonate manganeux ; il en faut beaucoup plus d'après l'auteur.

Le carbonate de plomb récemment précipité donne, sous pression en présence d'acide carbonique, une solution qui renferme 0<sup>r</sup>,39 de plomb par litre.

Le carbonate de magnésie se dissout à

|           |       |                                                               |   |            |   |
|-----------|-------|---------------------------------------------------------------|---|------------|---|
| + 5° dans | 761   | parties d'eau chargée d'acide carbonique sous une pression de | 1 | atmosphère |   |
| —         | 744   | —                                                             | — | —          | 2 |
| —         | 134   | —                                                             | — | —          | 3 |
| —         | 110,7 | —                                                             | — | —          | 4 |
| —         | 110   | —                                                             | — | —          | 5 |
| —         | 76    | —                                                             | — | —          | 6 |

#### Solubilité du sulfate de chaux, par M. CHURCH (1).

D'après l'auteur, 1 partie de gypse exige pour se dissoudre 445 parties d'eau à 14° et 420 parties à 20°,5. La présence de l'acide carbonique diminue un peu cette solubilité.

#### Sur la solidification de l'eau et du bismuth, par M. Alfred TRIBE (2).

M. Tyndall, dans son ouvrage sur la chaleur, après avoir parlé de la dilatation anormale qui précède la solidification de l'eau, rappelle que ce liquide est considéré par les physiciens comme ayant seul cette propriété, mais immédiatement il combat cette manière de voir, et cite le bismuth comme présentant, avant sa solidification, les mêmes phénomènes que l'eau.

Les expériences de M. Tribe ont été entreprises dans le but de vérifier cette assertion ; elles ont consisté à suivre et vérifier, dans des tubes

(1) *Laboratory*. Septembre 1867, p. 418.

(2) *Journal of the Chemical Society*, nouv. sér., t. VI, p. 71 (1868).

parfaitement calibrés, les phases successives de la solidification d'un certain nombre de corps fusibles, l'eau, le nitrate, le chlorate et l'hydrate de potasse, la paraffine et le bismuth.

En opérant ainsi, l'auteur a reconnu de la façon la plus nette que la solidification, par refroidissement des substances fusibles, commence toujours par le fond de la masse fondue. L'eau seule fait exception, sa solidification commence toujours par la surface.

Les expériences répétées dans des tubes en U, dans des creusets même, où la surface supérieure de la substance se trouvait refroidie par un courant d'air, a constamment donné les mêmes résultats.

Il est donc certain que le bismuth suit, dans sa solidification, la règle générale, et ne présente pas le phénomène anormal de dilatation de l'eau. Les parties solidifiées de ce métal tombant au fond du vase, il en résulte que le point de densité maxima coïncide avec le point de solidification, tandis que pour l'eau, les parties solidifiées s'élevant à la surface, le point de solidification coïncide avec le point de densité minima.

---

#### CHIMIE ANALYTIQUE.

##### **Réactions très-sensibles pour découvrir les gaz dissous dans l'acide sulfurique du commerce, par M. B. WARINGTON (1).**

Pour plusieurs usages, il est essentiel que l'acide sulfurique ne renferme ni acide sulfureux, ni composés nitreux. M. Warington propose d'essayer l'acide de la manière suivante : On verse environ 1 kilogr. d'acide sulfurique dans un flacon à l'émeri d'un peu plus d'un litre de capacité. On agite alors très-vivement pendant quelques minutes. Les gaz dissous dans l'acide sont déplacés par l'air.

Pour constater la présence du gaz acide sulfureux, on introduit, au moyen d'un fil fixé à un bouchon, un papier coloré en bleu par de l'iodure d'amidon, dans l'atmosphère du flacon. Le papier réactif est préparé en imprégnant une lanière de papier à filtrer suédois d'empois d'amidon, préparé avec soin, et faisant sécher; ce papier est ensuite plongé dans une solution aqueuse faible d'iode jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte bleuâtre distincte. On l'exprime enfin entre deux feuilles de

(1) *Chemical New's*, t. xvii, n° 428, 1868, p. 75.

papier brouillard et on l'emploie immédiatement, puisqu'il se décolore à l'air au bout de quelque temps. Un papier bleu ainsi préparé est beaucoup plus sensible à l'action du gaz sulfureux, qui le décolore, que ne le serait ce papier un peu imprégné d'iodate de soude et d'amidon, lequel bleuit au contraire sous l'influence du gaz sulfureux. Les composés oxydés de l'azote sont décelés par un papier imprégné d'iodure de potassium et d'amidon. Si l'acide sulfureux n'est pas en excès, il arrive quelquefois qu'on peut constater la présence simultanée de composés oxydés d'azote et de gaz sulfureux dans l'acide sulfurique.

**Sur le dosage volumétrique de l'acide phosphorique,**  
par M. C. F. BURNARD (1).

Lorsqu'on dose l'acide phosphorique par une solution normale de nitrate d'urane, il est souvent très-difficile de déterminer le point exact où l'on a ajouté un léger excès de ce sel par la coloration brune produite par une goutte de liqueur déposée sur une soucoupe en porcelaine avec une goutte de prussiate jaune de potasse. Généralement on emploie trop de nitrate d'urane et la proportion d'acide phosphorique est évaluée de quelques pour cent trop haut.

M. Burnard conseille de faire évaporer lentement à siccité les deux gouttes mélangées (en exposant, par exemple, la soucoupe en porcelaine à la chaleur rayonnante d'un foyer) et de redissoudre ensuite le résidu salin dans un peu d'eau. En opérant ainsi, la moindre trace de précipité brun devient apparente et l'on obtient des résultats concordants.

Pour des analyses de superphosphates, on obtient également de bons résultats en en dissolvant un poids déterminé dans l'eau bouillante, filtrant, lavant et divisant la liqueur filtrée en deux parties égales. Dans l'une, on ajoute alors une solution normale de soude, jusqu'à l'apparition d'un trouble qui ne disparaît pas par l'agitation. La quantité de soude employée donne celle de l'acide sulfurique libre. La liqueur présente encore une réaction franchement acide. On ajoute alors de nouveau de la solution normale de soude en essayant, de temps à autre, si un papier de tournesol légèrement rouge vire au bleu. Dès que ce point est atteint, on lit la quantité de soude employée et elle indique la proportion d'acide phosphorique libre, d'où l'on conclut celle du phosphate de chaux.

E. K.

(1) *Chemical News*, t. XVII, n° 430, 1868, p. 99.

**Détermination de l'ammoniaque par la méthode de M. Nessler,  
par M. CHAPMANN (1).**

La méthode très-sensible de M. Nessler est fondée sur le trouble ou la précipité brun qu'occasionnent les sels ammoniacaux ou l'ammoniaque dans une solution alcaline d'iodomercurate de potassium, précipité dû à la formation d'iodure de tétramercurammonium.

L'auteur utilise cette réaction pour le dosage de l'ammoniaque. Il prépare la liqueur d'épreuve en ajoutant à une solution de 50 grammes d'iodure de potassium, concentrée et chaude, du bichlorure de mercure jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre ; il filtre, ajoute 150 grammes de potasse caustique en lessive concentrée, étend la liqueur à 1 litre, ajoute encore une petite quantité de sublimé corrosif, laisse reposer, décante et conserve la liqueur à l'abri de l'air. Pour faire le dosage de l'ammoniaque, l'auteur prend 100 ou 150<sup>cc</sup> de la liqueur à essayer et y ajoute un volume déterminé de la liqueur d'épreuve, et fait le même essai avec une solution titrée de sulfate d'ammoniaque de manière à obtenir, pour un même volume de liquide, un trouble ayant exactement la même nuance que celle produite par l'essai.

La solution ammoniacale titrée, renfermant 1<sup>me</sup>,10 d'ammoniaque par centimètre cube, est obtenue en dissolvant 0<sup>gr</sup>,3882 de sulfate d'ammoniaque dans 1 litre d'eau.

**De l'emploi du sous-sulfate d'alumine pour évaluer la proportion  
de certaines matières organiques contenues dans les eaux,  
par M. BELLAMY (2).**

L'alumine est susceptible de former, avec les matières organiques que renferment les eaux, des laques dont la teinte plus ou moins foncée peut servir à indiquer la richesse de l'eau en ces principes.

L'alun se décompose trop difficilement, il vaut mieux lui substituer un sous-sulfate d'alumine. On le prépare en ajoutant peu à peu, dans une solution contenant 8 grammes d'alun et 100 grammes d'eau, 12 centimètres cubes d'une solution de potasse caustique à 10 p. <sup>0</sup>/<sub>10</sub>. Il se forme un précipité qui se redissout fort lentement à la fin, et l'on obtient une liqueur limpide renfermant l'alumine dans un état tout à fait instable.

(1) *Laboratory*. Août 1867, p. 267. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 670.

(2) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 799 (1867).

On verse 5 centimètres cubes de cette solution dans un litre d'eau. Il se forme un précipité : on le recueille dans des tubes fermés de 15 millimètres de diamètre environ, et on évalue par la hauteur qu'il occupe dans le tube, la somme des impuretés minérales et organiques; puis on juge de la richesse en matières organiques, en agitant ce précipité dans une quantité d'eau toujours la même et en comparant la teinte à une teinte type, obtenue avec de l'eau colorée par une quantité déterminée de matières organiques, l'extrait de gentiane par exemple (1). L'alumine n'entraîne pas toutes les matières organiques, mais elle réussit mieux que tout agent analogue. Ce qu'elle entraîne de préférence, ce sont les matières humiques; une fois le précipité rassemblé on peut dissoudre l'alumine par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, la matière organique reste souvent intacte.

**Recherche du cyanogène en présence du chlore,  
par M. S. BARFF (2).**

On précipite par de l'azotate d'argent et l'on chauffe pendant quelque temps le précipité avec de la potasse ou de la soude; on étend d'eau, on filtre et on ajoute de l'acide azotique à la liqueur filtrée. S'il y a du cyanogène, on obtient un précipité; dans le cas contraire, la liqueur reste claire.

---

**CHIMIE MINÉRALE.**

**Sur une nouvelle réaction des hyposulfites,  
par M. CABEY LEA (3).**

Lorsqu'on fait bouillir une solution de ruthénium rendue alcaline par de l'ammoniaque, avec de l'hyposulfite de soude, elle se colore peu à peu en rose, puis en carmin; si la solution est concentrée la coloration paraît presque noire. Une solution qui renferme  $\frac{1}{4000}$  d'hyposul-

(1) La présence du fer, la nature de la matière organique, doivent faire varier considérablement cette teinte.

(2) *Laboratory*. Août 1867, p. 345 — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 734.

(3) *Silliman's American Journal*, t. XLIV, p. 222. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 731.



site se colore encore en rose ; si elle en renferme  $\frac{1}{25000}$  elle prend une nuance rouge saumon.

Les solutions étendues de ruthénium ont une grande tendance à laisser déposer de l'oxyde ; il est bon de faire bouillir avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique cette solution étendue devant servir de réactif, et de la rendre ensuite alcaline au moment de s'en servir. Cette solution doit être assez étendue pour être presque incolore, sans quoi, au lieu de la coloration rose, il se forme une coloration rouge de feu et un léger précipité.

**Sur la réaction entre l'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux, par M. Werner SCHMIDT (1).**

L'auteur a remarqué la formation d'acide sulfureux par l'action de l'acide sulfurique concentré sur les sulfures métalliques pulvérisés ou précipités ; si bien qu'avec l'acide sulfurique fumant il ne se forme pas du tout ou seulement fort peu d'hydrogène sulfuré. L'hydrogène sulfuré et l'anhydride sulfureux complètement sec ne réagissent pas l'un sur l'autre ; si dans leur mélange on introduit une baguette de verre mouillé, on voit immédiatement se déposer du soufre, et il se forme de l'acide pentathionique.

**Sur quelques combinaisons du palladium, par M. H. CROFT (2).**

On obtient le plus facilement le chloropalladate de potassium en faisant passer un courant de chlore dans la solution du composé palladien ; la majeure partie du palladium se précipite et la portion qui reste dissoute permet d'obtenir le chloropalladate d'ammonium.

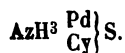
Le chloropalladate de potassium  $\text{PdCl}_2, \text{KCl}$  noircit lorsqu'on le chauffe légèrement et devient alors rouge écarlate par le refroidissement ; chauffé plus fort, il fond et perd le tiers de son chlore. Le cyanure de palladammonium s'obtient à l'état d'une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau bouillante, par l'addition d'acide cyanhydrique à la solution du composé  $\text{AzH}_3\text{PdCl}$  ; le sulfure de palladammonium s'obtient de même par l'action de l'acide sulfhydrique ou du sulfure d'ammoniaque étendu ; c'est un précipité rouge-orange se transformant rapidement en sulfure de palladium.

Les palladio-sulfocyanures s'obtiennent comme les composés platini-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. IV, p. 50.

(2) *Chemical News*, 1867, p. 53. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 671.

ques correspondants de M. Buckton. Le sel de potassium forme des cristaux volumineux rouge rubis, solubles dans l'eau et l'alcool; il est anhydre, fond à une température élevée en perdant du soufre et du sulfure de carbone. Sa solution précipite la plupart des sels métalliques. Par l'action de l'ammoniaque il donne de belles aiguilles rouges qui renferment



On obtient également ce composé par l'action du sulfocyanate de potassium sur le chlorure de palladammonium. Le palladammonium forme quelques sels organiques bien cristallisés, notamment le picrate.

### CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

**Sur un hydrate d'oxyde ferrique natif, par M. G. L. BRUSH (1).**

Dans les mines de fer de Salisbury (Connecticut, Etats-Unis), on rencontre de très-beaux échantillons de limonite; on y a également rencontré occasionnellement de petits cristaux qu'on suppose être de la gölhite: M. Rodmann, en visitant ces mines, trouva une quantité assez considérable d'un minerai rouge, tapissant des cavités dans l'hématite brune ou limonite. Ce minerai, d'une couleur rouge plus franche, d'une structure fibreuse, d'un lustre métallique, fournit par la pulvérisation une poudre rouge semblable à celle de l'hématite rouge ordinaire. Ce minerai rouge se présentait en couches ayant quelquefois 25 et plus de millimètres d'épaisseur, et la ligne de démarcation avec le minerai brun était si nette qu'on pouvait facilement les séparer. L'analyse démontra à M. Rodmann que ce minerai était un hydrate renfermant environ 5 p. % d'eau, correspondant à la formule



Chauffé dans un tube fermé, il décrépité et laisse dégager de la vapeur d'eau. Sa dureté est à peu près 5,5 et sa pesanteur spécifique 4,14.

L'analyse et les propriétés démontrent que ce minerai est identique avec la turgite de M. Hermann et avec l'hydro-hématite de M. Breithaupt, analysés par M. Fritzsche.

(1) *Chemical News*, t. xvii, n° 24, 1868, p. 55.

On connaît donc maintenant trois hydrates d'oxyde ferrique natifs :

Turgite,  $\text{Fe}^2\text{O}^3 + 1/2 \text{ aq}$  ou  $2\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{aq}$ .

Göthite,  $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{aq} = \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{aq}$ .

Limonite,  $\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3/2 \text{ aq}$  ou  $2\text{Fe}^2\text{O}^3 + 3 \text{ aq}$ .

M. Murray a en outre décrit un minéral brun de Hüttenrode dans le Harz, dont la composition correspond à la formule  $\text{Fe}^2\text{O}^3 + 2 \text{ aq}$ .

E. K.

Sur le phosphate de chaux de Sombrero, par M. D'ADHÉMAR (1).

Sombrero est une petite île des Antilles, où l'on a découvert d'importants gisements de phosphate de chaux : une compagnie américaine exploite depuis 1856 ce produit, qui se trouve mêlé au calcaire en couches ou oignons irréguliers plus ou moins considérables, et l'envoie en Angleterre où on le mélange de guano et d'autres substances qui le transforment partiellement et le rendent propre aux usages agricoles. Certains échantillons de la roche naturelle de Sombrero renferment jusqu'à 86 p. % de phosphates divers. Voici la composition moyenne de cette roche :

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| Eau                               | 3,52   |
| Matière organique                 | 5,06   |
| Chaux à l'état de sels organiques | 6,97   |
| Carbonate de chaux                | 5,34   |
| Phosphate de chaux                | 64,67  |
| Phosphate de magnésie             | 2,39   |
| Phosphate de fer                  | 1,95   |
| Phosphate d'alumine               | 3,62   |
| Sulfate de chaux                  | 0,86   |
| Chlorure de potassium             | 0,09   |
| Oxyde de fer                      | 1,10   |
| Alumine                           | 3,03   |
| Silicate de potasse et de chaux   | 0,76   |
| Pertes                            | 0,64   |
|                                   | <hr/>  |
|                                   | 100,00 |

(1) *Annales du génie civil*, février 1868, p. 71.

## CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acide succinique obtenu par le chlorure d'éthylidène,  
par MM. ERLÉNMEYER et NULLHAEUSER (1).

L'acide succinique ordinaire est-il de l'acide dicarbéthylénique ou l'acide dicarbéthylidénique, c'est ce que les expériences de M. H. Müller (2) n'ont pas décidé.

Du chlorure d'éthyle monochloré fut chauffé avec de l'alcool et du cyanure de potassium pour produire le cyanure :



et pour transformer ensuite celui-ci par la potasse en acide éthylidène-carbonique. L'acide obtenu par les auteurs possède tous les caractères de l'acide succinique connu. Les auteurs avaient l'intention de faire la même synthèse avec le chlorure d'éthylène lorsque M. Wichelhaus a fait voir que l'acide obtenu par M. H. Müller n'est pas identique avec l'acide succinique (3) et a montré qu'on obtient ce dernier avec l'acide chloropropionique dérivé de l'acide glycérique.

M. Erlenmeyer interprète ces faits, en apparence contradictoires, en admettant que l'acide succinique est de l'acide bicarbéthylénique et qu'il est identique avec celui obtenu par le chlorure d'éthylène et par le chlorure d'éthyle monochloré; il est à supposer que celui-ci se transforme en chlorure d'éthylène avant que le cyanure de potassium n'exerce son action, ce qui n'a lieu qu'au-dessus de 200°. Des expériences spéciales sont nécessaires pour montrer s'il est possible d'opérer ainsi une transformation directe du chlorure d'éthylidène en chlorure d'éthylène.

Sur l'azotite d'amyle, par M. TICHBORNE (4).

D'après l'auteur, l'azotite d'amyle se décompose par la chaleur avec formation de bioxyde d'azote; il n'est donc pas possible de le distiller

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 593.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 168 (1864).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 102 (1867).

(4) *Laboratory*. Août 1867, p. 362. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 734.

sans perte et sans altérer le produit; d'après lui les points d'ébullition indiqués, 96° et 91°, sont trop élevés. Pour préparer cet éther, l'auteur fait agir l'acide amylsulfurique sur un mélange d'amidon et de salpêtre; on chauffe légèrement et la réaction se continue régulièrement; on rectifie le produit aussi rapidement que possible sur du carbonate de soude sec.

**Sur l'azotite d'amyle, par M. CHAPMAN (1).**

D'après M. Chapman, l'azotite d'amyle de M. Tichborne ne devait pas être pur, car cet éther est au contraire très-stable; on peut le chauffer pendant 60 heures à 150° sans le modifier. Son point d'ébullition, 97-98°, est très-constant. Il peut absorber du bioxyde d'azote et, récemment préparé, il contient toujours plus ou moins de ce gaz dont il ne peut être privé que par une ébullition prolongée. L'auteur pense que le procédé de préparation indiqué par M. Tichborne est défectueux.

**Sur une nouvelle combinaison obtenue par l'action du chlorure de cyanogène sur l'éthylate de sodium, par M. O. OLSHAUSEN (2).**

Dans la préparation de la cyanétholine de M. Cloëz, obtenue par l'action du chlorure de cyanogène sur l'éthylate de sodium, il se forme presque toujours, suivant l'auteur, dans certaines circonstances, une substance cristalline soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau bouillante, très-peu soluble dans l'eau froide, fusible à 125° et se décomposant par la distillation. Cette substance se comporte comme une base. L'analyse de ce corps n'a pas conduit l'auteur à des résultats définitifs, car il est difficile à brûler; il renferme environ 44 % de carbone, 6,4 d'hydrogène et 33,6 d'azote. Il fournit un chloroplatinate bien cristallisé et une combinaison argentique; mais ces composés ne paraissent plus contenir la base primitive.

**Sur quelques dérivés de l'acide itaconique et de ses isomères obtenus par addition, par M. SWARTS (3).**

L'auteur a fait connaître, dans une précédente note, des produits de substitution de l'acide pyrotartrique obtenus par l'addition des

(1) *Laboratory*. Août 1867, p. 375.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 726.

(3) *Académie de Belgique*, 9 mai 1867. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 646.

hydracides aux acides itaconique, citraconique et mésaconique (1). Ces dérivés peuvent échanger leur corps halogène contre de l'hydroxyle HO. Sans prétendre exprimer la constitution de ces dérivés, l'auteur les représente par les formules :

|    |                                                                                                                                         |                                                                                                                                            |                                                                                                                                            |                                                                                                                                            |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I. | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CHCl} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ |
|    | Acide itaconique.                                                                                                                       | Acide pyrotartrique.                                                                                                                       | Acide itachloro-pyrotartrique.                                                                                                             | Acide hydroxyl-itapyrotartrique ou itamallique.                                                                                            |
|    | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CHCl} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ |
|    | Acide citraconique.                                                                                                                     | Acide pyrotartrique.                                                                                                                       | Acide citrachloro-pyrotartrique.                                                                                                           | Acide hydroxyl-citra-pyrotartrique ou citramallique.                                                                                       |
|    | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CHCl} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CO}^2\text{H} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}^2 \\   \\ \text{CO}^2\text{H} \end{array}$ |
|    | Acide mésaconique.                                                                                                                      | Acide pyrotartrique.                                                                                                                       | Acide mésachloro-pyrotartrique.                                                                                                            | Acide hydroxyl-mésapyrotartrique ou mésamallique.                                                                                          |

Par l'action de l'hydrogène sur l'acide itaconique et ses isomères, on obtient le même acide pyrotartrique. L'auteur a déjà fait connaître les propriétés des acides isomères chlorés et bromés de la troisième colonne; le travail actuel porte sur les acides de la quatrième colonne et sur leurs dérivés.

Les trois acides chlorés ne se comportent pas de même vis-à-vis de la potasse. L'acide citrachloropyrotartrique perd dans ce cas de l'acide carbonique et donne de l'acide crotonique. Son dérivé hydroxylique est identique avec l'acide citramallique de M. Carius.

Par son ébullition prolongée avec de l'eau, l'acide chloromésapyrotartrique échange Cl contre HO pour donner l'acide mésamallique fusible à 60° et délignescent. L'acide itachloropyrotartrique enfin, sous l'influence de l'eau ou des alcalis, se transforme en acide itamallique, qui est le vrai homologue inférieur de l'acide malique. Ces trois iso-

(1) Bulletin de la Société chimique, nouv. sér., t. IV, p. 374 (1855).

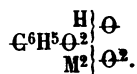
mères sont très-fusibles et différents de l'acide obtenu par M. Simpson (1) par l'action de la potasse sur la dicyanhydrine, et fusible à 135°.

Dans certaines circonstances, l'acide itachloropyrotartrique donne, sous l'influence de l'eau en même temps que de l'acide itamalique, un isomère de l'acide itaconique, l'*acide paraconique*.

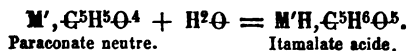
**ACIDE ITAMALIQUE ET SES SELS.** — Cet acide peut être obtenu en faisant tomber goutte à goutte de l'eau sur l'acide itachloropyrotartrique fondu et maintenu à 135°; mais il vaut mieux faire bouillir cet acide avec du carbonate de chaux, neutraliser la liqueur légèrement acide par un lait de chaux, évaporant à consistance sirupeuse et reprenant par de l'alcool qui laisse l'itamalate de chaux indissous. Ce sel, étant mis en suspension dans l'eau, donne l'acide libre lorsqu'on le traite par de l'acide oxalique. L'acide itamalique cristallise de sa solution aqueuse concentrée en longues aiguilles blanches, déliquescentes et solubles dans l'alcool. Il fond à 60-65° et émet des vapeurs à 100°. Son analyse conduit à la formule  $C^6H^5O^5$ .

Soumis à la distillation sèche, il donne les anhydrides itaconique et citraconique. Comme cette décomposition est analogue à celle de l'acide malique qui donne les acides fumarique et maléique, l'auteur en conclut que les acides malique et itamalique appartiennent à une même série homologue. L'acide itamalique, traité par l'acide bromhydrique, échange  $H\Theta$  contre Br et donne l'acide itabromopyrotartrique déjà décrit; cette action rappelle celle de l'acide bromhydrique sur l'acide malique, qui a fourni à M. Kekulé l'acide bromosuccinique.

L'acide isomalique est triatomique et bibasique; ses sels ont pour formule générale :



Ils se forment soit directement, soit en partant des itachloropyrotartrales; les sels acides se forment en outre par l'action de l'eau sur les paraconates neutres :

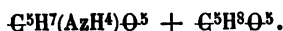


L'*itamalate de sodium*  $C^6H^6Na^2O^5$  s'obtient par l'action du carbonate de soude sur l'acide monobromopyrotartrique; le produit de la réaction

(1) *Bulletin de la Société chimique, nouv. sér., t. II, p. 367 (1864).*

tion, traité par l'alcool, fournit une masse gommeuse qui, reprise par l'eau bouillante et évaporée, donne des aiguilles très-déliquescentes.

Le sel ammoniacal constitue une masse fibreuse cristallisable dans l'alcool bouillant en tables hexagonales; il renferme



Le sel de calcium neutre  $\text{C}^5\text{H}^6\text{Ca}''\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$  forme une poudre blanche; on obtient aussi des dodécaèdres pentagonaux renfermant  $3\text{H}^2\text{O}$ .

Le sel de plomb  $\text{C}^5\text{H}^6\text{Pb}''\text{O}^5$  est un précipité caillebotté, hydraté, fusible dans l'eau bouillante en devenant anhydre.

Le sel de cuivre  $\text{C}^5\text{H}^6\text{Cu}''\text{O}^5$  est une poudre verte bleuâtre, cristalline, obtenue par double décomposition. En saturant directement l'acide par de l'hydrate de cuivre, on obtient un sel basique.

L'itamalate d'argent  $\text{C}^5\text{H}^6\text{Ag}^2\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$  précipité à froid est gélatineux et instable; précipité à l'ébullition dans des solutions étendues, il est cristallin et anhydre.

L'itamalate d'éthyle est un liquide incolore, d'une odeur agréable; il se décompose par la distillation.

ACIDE PARACONIQUE ET SES SELS. — Cet acide s'obtient, comme on l'a vu, par l'action de l'eau bouillante sur l'acide itachloropyrotartrique, surtout lorsqu'on opère dans des tubes scellés; il est toujours accompagné d'acide itamalgique; on sature par de la chaux, on traite par l'alcool qui précipite l'itamalate de calcium, tandis que le paraconate reste en solution d'où il se sépare en fines aiguilles par l'addition d'éther. L'acide libre s'obtient par l'action de l'acide oxalique sur le sel de calcium.

L'acide paraconique forme une masse cristalline  $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4$ , fusible à 70°. Distillé, il donne de l'anhydride citraconique; traité par HBr, il fournit de l'acide itabromopyrotartrique. L'acide paraconique est monobasique; ses sels ne s'obtiennent pas directement, puisqu'il se forme toujours beaucoup d'isomalate; on les obtient par l'action des chlorures sur le sel d'argent; ce dernier se forme par l'action du carbonate d'argent sur l'acide itachloropyrotartrique. Il renferme  $\text{C}^6\text{H}^5\text{AgO}^4$  et cristallise dans l'eau bouillante; traité par l'oxyde d'argent, il se transforme en isomalate.

Le paraconate de sodium forme des aiguilles déliquescentes. Le sel de calcium  $(\text{C}^5\text{H}^5\text{O}^4)^2\text{Ca} + 3\text{H}^2\text{O}$  forme des aiguilles brillantes, efflorescentes et fusibles à 100° dans leur eau de cristallisation.

Comme l'acide paraconique est monobasique, l'auteur pense qu'il



dérive de l'acide itamalgique par perte de l'hydrogène alcoolique, et d'un hydroxyle provenant d'un des groupes  $\text{C-O}^2\text{H}$ .

L'auteur termine par des considérations sur la constitution des acides  $\text{C}^5\text{H}^6\text{O}^4$ . Il annonce qu'il a obtenu un acide bien cristallisé, isomère avec l'acide aconique de M. Kekulé et dérivant comme celui-ci de l'acide itabibromopyrotartrique, mais par la distillation sèche; il est bibasique, tandis que l'acide aconique est monobasique.

**De l'action du permanganate de potasse en solution alcaline,  
sur l'urée, l'ammoniaque et l'acétamide,  
par MM. Alfred WANKLYN et Arthur GAMGÉE (1).**

Les expériences qui font l'objet de cette note ont été faites en chauffant dans des tubes scellés, à des températures variant entre 130 et 200° centigrades de l'urée, des sels ammoniacaux, de l'acétamide avec du permanganate de potasse, mélangé d'une solution concentrée de potasse caustique (50 d'eau pour 50 d'alcali). Les proportions de matières employées ont été tantôt de 10, tantôt de 5 p. % de permanganate.

Les conclusions sont les suivantes :

L'urée, sous l'action du permanganate de potasse en excès (5 d'urée pour 100 de permanganate), et en présence d'une solution fortement alcaline, dégage à l'état de gaz libre tout l'azote qu'elle contient.

Sous l'action d'une quantité moindre de permanganate (10 d'urée pour 100), une partie de l'azote seulement passe à l'état gazeux, le reste se transforme en acide nitrique.

L'ammoniaque chauffée avec un grand excès de permanganate et d'alcali se transforme entièrement en nitrate.

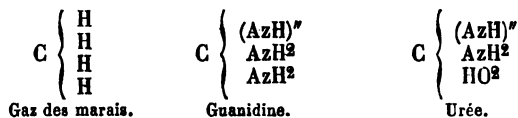
L'acétamide se comporte comme l'ammoniaque.

Suivant MM. Wanklyn et Gamgée, on doit conclure de ces faits que l'urée ne doit pas être considérée comme l'amide de l'acide carbonique. L'ammoniaque et les amides, en effet, oxydées par le permanganate, se transforment en acide nitrique; l'urée, si réellement elle était la carbamide, devrait se comporter de même, tandis qu'en réalité elle dégage de l'azote.

Il serait plus rationnel de considérer l'urée comme du gaz des marais où l'hydrogène serait remplacé par de l'imidogène, de l'amidogène et du peroxyde d'hydrogène; les formules suivantes montreraient alors

(1) *Journal of the Chemical Society*, nouv. sér., t. VI, p. 25 (1868).

les relations qui rattachent le gaz des marais et la guanidine à l'urée.



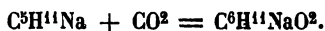
Ces conclusions ne paraissent pas suffisamment justifiées.

**Synthèse de l'acide caproïque, par MM. Alfred WANKLYN  
et Robert SCHENK (1).**

L'acide caproïque peut être obtenu par l'action de l'acide carbonique sur l'amyl-sodium, de la même façon que les acides acétique et propionique se forment lorsque cet acide réagit sur le méthyl-sodium et l'éthyl-sodium.

Pour démontrer, MM. Wanklyn et Schenk ont préparé d'abord le mercure-amyle par l'action d'un amalgame de sodium faible sur l'iodure d'amyle. En faisant digérer ce mercure-amyle avec du zinc, faisant réagir ensuite le sodium sur le zinc-amyle ainsi produit, ils ont obtenu l'amyle-sodium.

Traité par un courant de gaz acide carbonique l'amyle-sodium s'est transformé en un sel de soude qui, repris par l'eau, évaporé à sec et distillé avec de l'acide sulfurique, a fourni un acide volatil que les auteurs ont caractérisé par les propriétés comme par l'analyse de son sel barytique et ont reconnu être l'acide caproïque. La formule suivante rend compte de la réaction :



La réaction est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur.

**Note sur la préparation de l'urée, par M. John WILLIAMS (2).**

L'auteur propose de substituer le cyanate de plomb au cyanate de potasse dans la préparation de l'urée.

Il prend du cyanure de potassium à 90°, le fond, et, le maintenant au rouge sombre, y ajoute peu à peu du minium en évitant la surélévation de la température.

Après refroidissement, il traite la masse pulvérisée par l'eau froide, et décompose le liquide filtré par le nitrate de baryte. Le carbonate produit est à son tour séparé par filtration, et la liqueur additionnée

(1) *Journal of the Chemical Society*, nouv. sér., t. VI, p. 31 (1868).

(2) *Journal of the Chemical Society*, nouv. sér., t. VI, p. 63 (1868).

d'azotate de plomb fournit le cyanate de plomb pur; celui-ci lavé et séché, constitue un sel inaltérable que l'expérimentateur trouve toujours prêt sous la main.

Pour préparer l'urée, il suffit de faire digérer à une douce chaleur, dans une quantité d'eau convenable, équivalents égaux de cyanate de plomb et de sulfate d'ammoniaque.

En substituant au sulfate d'ammoniaque les sulfates des ammoniacs composés, on peut aisément préparer toutes les urées composées.

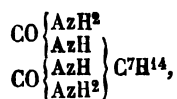
Sur les urées condensées, par M. Hugo SCHIFF (1).

L'auteur donne ce nom à une série de composés dans lesquels plusieurs molécules d'urée sont rivées par des résidus d'aldéhydes. Leur formule générale est :



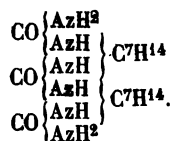
On obtient les termes inférieurs par l'action des aldéhydes sur l'urée ou sur sa solution alcoolique; les termes de condensation supérieure sont obtenus par l'action des aldéhydes sur les termes inférieurs.

Une solution d'urée dans l'alcool absolu donne, avec l'aldéhyde cœnanthique, des aiguilles incolores de diurée cœnanthique,



solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et dans l'eau, fusibles vers 166°.

L'action de l'œnanthol sur l'urée transforme celle-ci en triurée di-œnanthique :

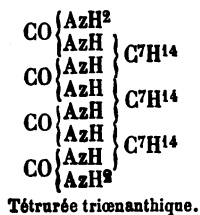


C'est une matière pulvérulente, fusible à 162°.

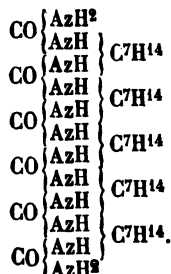
Si les combinaisons indiquées sont chauffées au bain-marie avec un peu d'œnanthol, elles se transforment en des substances cornées. On les purifie en les réduisant en poudre et en les lavant à l'éther an-

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 801 (1867).

hydre. De cette manière, on soude ensemble deux molécules de diurée ou de triurée et on obtient les composés :



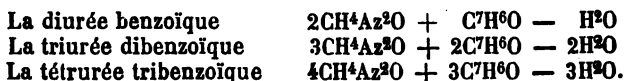
Tétrurée triéthanthique.



Hexurée pentéthanthique.

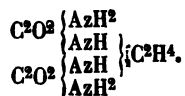
Ces deux corps se gonflent dans l'eau et dans l'alcool, prennent l'aspect de l'albumine coagulée.

L'aldéhyde benzoïque donne des polyurées analogues. L'auteur a analysé



Il existe des polymères valériques. Tous ces composés se dédoublent par l'eau bouillante en aldéhyde et en urée.

L'auteur considère la combinaison découverte par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles dans l'action du cyanogène sur l'aldéhyde acétique, comme la dioxamide éthylidénique :



**Sur les produits de la distillation sèche d'un savon calcaire,**  
par MM. C. M. WARREN et F. H. STORER (1).

De l'huile de poisson très-commune, provenant d'une espèce de hareng (*alosa menhaden*), fut saponifiée avec 25 % de son poids de chaux vive transformée préalablement en lait de chaux. Après séparation de la glycérine, le savon calcaire, renfermant un grand excès de chaux hydratée, fut soumis à la distillation sèche.

On obtint un produit goudronneux d'un brun foncé, d'une odeur désagréable, qui fut rectifié par redistillation avec l'aide d'un faible

(1) *Memoirs of the Americ. Acad.*, New series, t. II, p. 177.

courant de vapeur, puis purifié par traitements avec l'acide sulfurique et la soude caustique, enfin rectifié de nouveau à la vapeur. Le produit ainsi purifié ressemblait au pétrole raffiné.

Le résidu de la première rectification était une matière grasse épaisse, dont il se sépare une assez grande quantité d'une substance cristalline incolore, mais qui ne fut pas examinée davantage.

Les hydrocarbures ayant été soumis à la distillation fractionnée, avec l'appareil et d'après la méthode de M. Warren, on obtint 20 p.  $\%$  d'un produit distillant au-dessous de  $250^{\circ}$ . Le reste, distillant à une température supérieure, ne fut pas examiné. Les 20 p.  $\%$  furent soumis à environ 75 distillations fractionnées, qui permirent d'isoler au moins 16 liquides à point d'ébullition constant. Cependant leur odeur spéciale et la manière dont ils se comportaient avec le sodium démontraient qu'ils n'étaient point encore purs. On procéda donc au traitement par de l'acide sulfurique moyennement concentré (2 vol.  $\text{SO}^{\text{H}}\text{O}$  et 1 vol. Eau), suivi de celui par une lessive caustique étendue, puis redistillation sur de la soude fondue, enfin sur du sodium. Quelquefois on eut aussi recours à la purification par l'acide sulfurique concentré.

On trouva ainsi que de ces 16 liquides, 4 appartenaient à la série de la benzine, 4 à celle du gaz cléfiant, 4 à une série isomérique avec la précédente, et 4 à la série des hydrures étudiés par M. Schorlemmer.

Rangées d'après l'ordre de leur volatilité, ces substances sont les suivantes :

*Amylène*  $\text{C}^{10}\text{H}^{10}$ , distillant entre  $34^{\circ}5$  et  $35^{\circ}6$ .

*Hydruce d'amyle*  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}$ . Les auteurs pensent qu'il constituait la portion de liquide distillant entre  $37^{\circ}$  et  $41^{\circ}$ .

*Caproylène*  $\text{C}^{12}\text{H}^{12}$ , distillant entre  $65^{\circ}5$  et  $66^{\circ}$ . Densité à  $0^{\circ} = 0,6938$ .

*Hydruce de caproyle*  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}$ , distillant entre  $67^{\circ}5$  et  $68^{\circ}$ , puis entre  $68^{\circ}$  et  $69^{\circ}$ .

Ces deux substances furent séparées par l'acide sulfurique concentré, qui se combine seulement avec le caproylène.

*Benzine* ou *benzol*  $\text{C}^{12}\text{H}^6$ , distillant entre  $80^{\circ}$  et  $81^{\circ}$ , purifié par l'acide sulfurique et le sodium.

*Öenanthylène*  $\text{C}^{14}\text{H}^{14}$ . Point d'ébullition vers  $95^{\circ}$ .

*Hydruce d'œnanthyle*. Point d'ébullition,  $97^{\circ}8$ . Densité à  $0^{\circ} = 0,7085$ .

*Toluol*  $\text{C}^{14}\text{H}^8$ . Point d'ébullition entre  $110^{\circ}$  et  $111^{\circ}$ . Ce toluol donne une magnifique couleur rouge avec l'acide arsénique, mais aucune réaction d'aniline avec le chlorure de chaux.

*Caprylène*  $\text{C}^{16}\text{H}^{16}$ . Point d'ébullition,  $121^{\circ}$  à  $122^{\circ}$ . Densité à  $0^{\circ} = 0,7396$ .

*Hydruie de capryle.* Point d'ébullition,  $128^{\circ}$  à  $129^{\circ}$ , séparé du caprylène par l'acide sulfurique.

Le *xylol*  $C^{16}H^{10}$  était contenu dans les fractions distillant entre  $140^{\circ}$  et  $144^{\circ}$ . On ne parvint pas à le séparer complètement de l'hydruie de capryle.

*Pélargonène*  $C^{18}H^{18}$ . Point d'ébullition,  $153^{\circ}$ . Densité à  $0^{\circ} = 0,7618$ .

*Isocumol*  $C^{18}H^{12}$ . Sa présence, ainsi que celle du *rutylène*  $C^{20}H^{20}$ , ne purent être constatées qu'avec beaucoup de difficulté dans les fractions distillant entre  $165^{\circ}$  et  $174^{\circ}$ .

Le *rutylène* fut obtenu avec un point d'ébullition de  $174^{\circ}$  à  $175^{\circ}$ . Densité à  $0^{\circ} = 0,9712$ .

Le point d'ébullition de l'*isocumol* fut trouvé vers  $170^{\circ}$ .

Les hydrocarbures de la série du benzol retiennent très-opiniâtrément les hydrocarbures plus riches en hydrogène des séries supérieures.

*Margarylène*  $C^{22}H^{22}$ . Point d'ébullition,  $195^{\circ}4$ . Densité à  $0^{\circ} = 0,7902$  —  $0,7916$ .

*Laurylène*  $C^{24}H^{24}$ . Point d'ébullition,  $212^{\circ}6$ . Densité à  $0^{\circ} = 0,8306$ . Les auteurs soupçonnent que le laurylène renfermait en dissolution une certaine quantité de naphthaline.

Ces différents hydrocarbures se trouvaient dans le produit brut rectifié à peu près dans les rapports suivants :

|                                 |      |       |
|---------------------------------|------|-------|
| Amylène et hydruie d'amyie      | 0,8  |       |
| Hydruie de caproyle             | 2,8  |       |
| Benzol                          | 3,1  |       |
| œNanthylène                     | 4,7  |       |
| Hydruie d'œnanthyle             | 7,6  |       |
| Toluol                          | 6,9  |       |
| Caprylène et hydruie de capryle | 12,5 |       |
| Xylol                           | 13,3 |       |
| Pélargonène                     | 7,8  |       |
| Isocumol et rutylène            | 23,5 |       |
| Margarylène                     | 10,2 |       |
| Laurylène                       | 3,1  | E. K. |

**Recherches sur l'huile minérale de Rangoon,**  
par MM. WARREN et H. STOREN (6).

Déjà MM. Warren de la Rue et H. Müller avaient examiné le pétrole de Rangoon et y avaient constaté la présence de benzol, toluol, xylol, cumol [*Chem. Gazette* 1856, 375], et des hydrocarbures solides de la formule  $C^aH^a$  ou  $C^aH^{a+1}$ .

(1) *Mém. of the Americ. Acad.*, t. ix, p. 206.

Les auteurs ont employé, pour la séparation des produits renfermés dans l'huile minérale, la méthode de distillation fractionnée de M. Warren.

L'huile de Rangoon brute était de consistance butyreuse, se liquéfiant entre 30° et 33°, d'une couleur jaune verdâtre, d'une odeur particulière qui n'était pas désagréable. Elle fut d'abord distillée dans un alambic en cuivre et les 30 p. 0/0 de liquide rectifié furent ensuite soumis à des distillations fractionnées dans l'appareil à serpentin chauffé.

La moyenne partie distille entre 170° et 230°.

Les produits obtenus au-dessus de 170° renfermaient, de 98° à 123°, des hydrides d'œnanthyle et de capryl, du toluol et des hydrocarbures  $C^aH^a$  : de 142 à 144°, les substances précédentes plus du xylol ; de 151 à 154°, de l'hydride de pelargonyle, et de 154 à 174°, du pelargonène et un peu d'isocumol.

De 170 à 176° on obtient du rutylène  $C^{20}H^{30}$ . Densité à 0° = 0,323.

A 187°, un hydrocarbure  $C^aH^a$  d'une densité = 0,8856.

A 196°, du margarylène  $C^{22}H^{32}$ . Densité à 0° = 0,8398.

Ce qui distillait entre 208° et 219° renfermait du laurylène  $C^{24}H^{34}$ , tenant en dissolution de la naphthaline, qui cristallise pendant les froids de l'hiver.

Le coccinylène  $C^{26}H^{36}$  (point d'ébullition 233°, densité 0,8445), fut rencontré dans le liquide distillant entre 226° et 234°. E. K.

#### Action du chlorure d'iode sur l'acide picrique, par M. STENHOUSE (1).

Le chlorure d'iode, en agissant sur l'acide picrique, donne non-seulement de la chloropicrine et du chloranile, comme l'a fait voir précédemment l'auteur, mais aussi d'autres produits. Lorsqu'on fait passer pendant quelques heures un courant de chlore dans un mélange bouillant de 3 parties d'acide picrique, 3 parties d'eau et 1 partie d'iode, il se forme des gouttes de chloropicrine qui disparaissent de nouveau ; il se dégage alors de l'acide carbonique, du bioxyde d'azote et de l'acide nitreux. En chassant alors par la distillation, à 120-130°, le chlorure d'iode, on obtient un résidu cristallin qui est de l'acide chlorodinitrophénique  $C^6H^2Cl(AzO^2)^2OH$  recristallisé dans l'eau bouillante ; il fond à 103° et se volatilise déjà un peu à 100°.

(1) *Journal of the Chemical Society*, t. v, p. 433. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 704.

Cet acide est identique avec celui qui a été décrit par M. Griess.

Le produit final de l'action du chlorure d'iode est formé entièrement de chloranile.

L'acide styphnique traité par le chlorure d'iode ne donne que de l'acide carbonique et de la chloropicrine, mais point de chloranile ni d'acides chlorés.

**Action de l'hydrogène naissant sur l'acide benzoglycolique,**  
par **M. R. OTTO** (1).

Lorsqu'on fait agir à une douce chaleur de l'amalgame de sodium sur une solution alcaline d'acide benzoglycolique,  $C^9H^8O^4$ , on obtient une solution d'où l'acide chlorhydrique précipite un produit oléagineux qui, purifié, forme une masse térébenthinée jaunâtre  $C^{18}H^{24}O^7$ . Ce produit est insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans la benzine, l'alcool et les alcalis étendus; il possède une odeur repoussante, en même temps qu'aromatique. C'est un acide dont le sel barytique  $C^{18}H^{22}BaO^7$  est une masse gommeuse jaune, soluble dans l'eau et l'alcool; sa solution précipite les sels de plomb, d'argent et de fer.

Dans la purification du composé précédent, l'éther se charge d'une matière cristallisable soluble dans l'alcool et dans l'eau, d'où elle se sépare en aiguilles blanches. Ces cristaux paraissent être de l'acide hydrobenzoïque qui se forme aussi par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide benzoïque.

**Sur les combinaisons isomériques dérivées de l'acide benzoïque,**  
par **MM. HUBNER** et **MECKER** (2).

La meilleure manière de séparer les acides nitrés dérivés de l'acide bromobenzoïque consiste à traiter le produit par une quantité d'eau bouillante insuffisante pour le dissoudre; l'auteur désigne par  $\beta$  les produits qu'il obtient avec l'acide nitré soluble, fusible à  $140^\circ$ , et par  $\alpha$  ceux qui résultent de l'acide fusible à  $248^\circ$  et qui reste indissous.

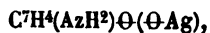
I. L'acide  $\alpha$ -bromamidobenzoïque  $C^7H^4Br(AzH^3)O^2$  s'obtient le plus facilement par l'action de l'étain, en présence d'acide chlorhydrique, sur l'acide  $\alpha$ -bromonitrobenzoïque. Il forme de petites aiguilles incolores, fusibles à  $170-171^\circ$ , et non à  $160-162^\circ$ , suivant les premières indications. Son sel barytique donne avec l'acétate de plomb de petites aiguilles blanches.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 685.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 564.



L'acide  $\alpha$ -amidobenzoïque s'obtient par l'action d'un excès d'étain, en présence de HCl, sur l'acide bromonitrobenzoïque; pour le mettre en liberté, on le transforme en sel de cuivre qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. On a analysé le sel d'argent



ainsi que le sulfate



L'acide libre cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 142-145°. Il donne avec l'acétate de cuivre un précipité vert pâle, soyeux et insoluble.

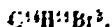
II. L'acide  $\beta$ -bromamidobenzoïque  $C^7H^3Br(AzH^2)O(OH)$ , préparé comme l'acide  $\alpha$ , forme de longues et fortes aiguilles très-peu solubles, fusibles à 202-204°.

L'acide  $\beta$ -amidobenzoïque  $C^7H^4(AzH^2)O(\Theta H)$ . — L'acide  $\beta$ -bromamidobenzoïque retient son brome plus faiblement que l'acide  $\alpha$ ; il est bon, pour sa préparation, de remplacer l'étain par l'amalgame de sodium; l'acide libre a été obtenu en décomposant par l'hydrogène sulfuré le sel de plomb ou de cuivre; il forme des aiguilles ou des lamelles fusibles à 142-145°, c'est-à-dire exactement à la même température que l'acide  $\alpha$ ; il se comporte aussi comme ce dernier avec les solutions métalliques. Ainsi les auteurs ne regardent-ils pas, au moins pour le moment, ces deux acides comme différents l'un de l'autre, mais comme différents pourtant de l'acide amidobenzoïque ordinaire qui est fusible, d'après les divers auteurs, à 164-165° et même à 170°.

**Sur quelques combinaisons du groupe toluïque,  
par MM. LIMPRICHT et SCHWANERT (1).**

La molécule double du toluène  $C^{12}H^{10}, C^2H^6$  donne, en perdant successivement de l'hydrogène du méthyle, les hydrocarbures connus à l'état de liberté: dibenzyle  $C^{12}H^{10}, C^2H^6$ , toluylène  $C^{12}H^{10}, C^2H^2$  et tolane  $C^{12}H^{10}, C^2$ .

Le toluylène fixe directement  $H^2$ , par l'acide iodhydrique, par exemple, pour se transformer en dibenzyle; avec le brome il donne le bromure de toluylène  $C^{12}H^{10}, C^2H^2, Br^2$  qui, par la distillation ou par l'action de la potasse, donne le toluylène bromé  $C^{14}H^{11}Br$ , susceptible de s'unir de nouveau au brome pour former un composé cristallisé



(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 694.

Par l'action prolongée de la potasse alcoolique, on peut enlever tout le brome au bibromure et obtenir ainsi le tolane  $C^{14}H^{10}$ , isomère de l'an-thracène.

Le tolane s'unit au brome pour former  $C^{14}H^{10}Br^2$  qui, sous l'influence de la potasse alcoolique, régénère le tolane, tandis que l'oxygène de la potasse transforme l'alcool en aldéhyde. On voit ainsi combien l'hydrogène du groupe phényle résiste plus à l'oxydation que celui du méthyle.

Traité par l'eau, l'alcool ou l'oxyde d'argent, à une température élevée, le bromure de toluylène donne du toluylène, en même temps que du benzile :



Le bromure de toluylène se comporte comme le bromure d'un alcool diatomique; avec l'acétate d'argent, il donne l'acétate de toluylène  $C^{14}H^{12}(C^2H^3O)^2O^2$ ; avec l'oxalate d'argent, l'oxalate de toluylène. Traités par la potasse, ces éthers donnent l'alcool toluylénique



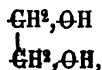
qui n'est autre que l'hydrobenzoïne de Zinin, et qui se transforme en benzoïne par l'action de l'acide nitrique.

Dans certaines circonstances, la potasse alcoolique transforme l'acétate de toluylène, non en alcool, mais en oxyde toluylénique

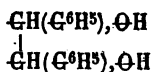


identique avec la benzine désoxydée de Zinin (1).

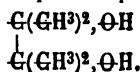
(1) M. Grimaux (*Bulletin de la Société chim.*, nouv. sér., t. VII, p. 378, 1867) avait déjà considéré l'hydrobenzoïne comme de l'alcool stilbénique, le toluényle de MM. Limpricht et Schwanert n'étant autre que le stilbène; comparant cet alcool diatomique au glycol



il l'envisage comme un isoglycol



Intermédiaire entre le glycol éthylnique et la pinakone



Ed. W.

## CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Sur l'élimination d'acide carbonique et l'absorption d'oxygène pendant l'état éveillé et le sommeil de l'homme, par MM. de PETTENKOFER et C. VOIT (1).

Les auteurs, au moyen d'un appareil décrit précédemment (2), ont fait des expériences sur l'absorption d'oxygène et l'élimination d'acide carbonique pendant l'état éveillé et le sommeil de l'homme. Ces observations ont duré 24 heures, et on a mis à part celles du jour et celles de la nuit. Le jour était compté de 6 heures du matin à 6 heures du soir, et la nuit de 6 heures du soir à 6 heures du matin. On a soumis à l'expérience I, un ouvrier robuste et bien portant, âgé de 28 ans, pesant

| ÉPOQUE.                   | CORPS ÉLIMINÉS    |        |       |         |                  | Parties. |
|---------------------------|-------------------|--------|-------|---------|------------------|----------|
|                           | Acide carbonique. | Eau.   | Urée. | Sucres. | Oxygène absorbé. |          |
| I. — (a) JOUR DE REPOS.   |                   |        |       |         |                  |          |
| Jour.....                 | 532.9             | 344.4  | 21.7  | "       | 234.6            | 175      |
| Nuit.....                 | 378.6             | 483.6  | 15.5  | "       | 474.3            | 58       |
| Total.....                | 911.5             | 828.0  | 37.2  | "       | 708.9            | 94       |
| I. — (b) JOUR DE TRAVAIL. |                   |        |       |         |                  |          |
| Jour.....                 | 884.6             | 1094.5 | 20.1  | "       | 291.8            | 218      |
| Nuit.....                 | 399.6             | 947.3  | 16.9  | "       | 659.7            | 44       |
| Total.....                | 1284.2            | 2042.1 | 37.0  | "       | 951.5            | 98       |
| II. — DIABÉTIQUE.         |                   |        |       |         |                  |          |
| Jour.....                 | 359.3             | 308.6  | 29.6  | 264.4   | 278.0            | 94       |
| Nuit.....                 | 360.0             | 302.7  | 20.2  | 148.1   | 294.2            | 74       |
| Total.....                | 659.3             | 611.3  | 49.8  | 394.5   | 572.2            | 84       |
| III. — LEUCÉMIQUE.        |                   |        |       |         |                  |          |
| Jour.....                 | 460.9             | 322.4  | 15.3  | "       | 346.2            | 101      |
| Nuit.....                 | 499.6             | 759.2  | 21.7  | "       | 329.2            | 113      |
| Total.....                | 979.9             | 1081.3 | 36.9  | "       | 675.4            | 195      |

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 295. [Nouv. sér., t. LXX, Mars 1867.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supplém. t. II, p. 1 1862.

60 kilogrammes, en le faisant travailler modérément dans l'appareil (jour de repos) (a); en le faisant travailler activement (jour de travail) (b); II un homme âgé de 21 ans, atteint du diabète; III un homme âgé de 40 ans, atteint de leucémie.

Le tableau précédent indique les résultats. Le chiffre proportionnel, de la dernière colonne, exprime combien d'oxygène renferme l'acide carbonique éliminé par rapport à 100 d'oxygène enlevé à l'air. Les chiffres indiquent des grammes.

D'après ces chiffres, l'élimination d'acide carbonique dans le corps à l'état de santé est approximativement deux fois plus forte que l'absorption d'oxygène pendant le jour, tandis que pendant la nuit le contraire a lieu. Pour l'acide carbonique éliminé en 24 heures pendant le repos, il faut attribuer 53 p.  $\%$  au jour et 42 p.  $\%$  à la nuit; et pour l'oxygène absorbé pendant le même temps, il faut en attribuer 33 p.  $\%$  au jour et 67 p.  $\%$  à la nuit.

S'il y a travail, l'écart augmente : pendant le jour 69 p.  $\%$  d'acide carbonique sont éliminés, et pendant la nuit 31 p.  $\%$ ; 31 p.  $\%$  d'oxygène sont absorbés pendant la journée et 69 p.  $\%$  pendant la nuit.

Pendant la journée de travail il y a, comme on voit, une plus grande élimination d'acide carbonique et une plus grande absorption d'oxygène; une plus grande quantité d'acide carbonique est rejetée pendant la journée et une plus grande quantité d'oxygène est absorbée pendant la nuit.

Il semble donc que la respiration, plus fréquente et plus profonde pendant le travail physique, ne dépend pas de la nécessité d'absorber de l'oxygène, mais du besoin de chasser l'acide carbonique produit et de modérer l'élévation de la température du sang.

Comme, de plus, l'absorption d'oxygène pendant le jour reste la même, qu'il y ait repos ou travail, il n'y a pas d'écart sensible entre l'élimination de l'acide carbonique durant la nuit, car, toutes choses égales d'ailleurs, l'élimination d'acide carbonique pendant la nuit est corrélative de l'absorption d'oxygène pendant la journée.

L'élimination de l'eau est deux fois et demie plus grande pendant le travail que pendant le repos; quoique pendant la journée de travail le sujet n'ait bu que 600 centimètres cubes d'eau de plus, et elle se répartit assez exactement entre les deux époques.

L'urée est éliminée en plus grande abondance pendant le jour que pendant la nuit, et en quantité proportionnée à l'acide carbonique. Le travail n'augmente pas cette sécrétion.

Les auteurs tirent les conséquences suivantes de ces faits : Pendant

la nuit l'oxygène s'accumule dans l'organisme, proportionnellement à la quantité de matières albuminoïdes que renferme la nourriture et dans le but de suffire au besoin de la journée qui suit. Les essais de ce genre doivent toujours durer 24 heures sous peine de donner des observations sans valeur.

Les résultats se rapportant à l'individu affecté de diabète, font voir qu'il y a diminution du pouvoir absorbant d'oxygène que possèdent les globules du sang. S'il y a nourriture normale, le diabétique n'absorbe pas la quantité nécessaire d'oxygène pour subvenir au travail corporel et à la production de chaleur; il est forcé par conséquent de consommer beaucoup de nourriture pour augmenter l'absorption d'oxygène; mais celle-ci ne suffit pas pour brûler les substances non azotées ou leurs dérivés.

Chez l'individu atteint de leucémie, il est à remarquer que l'ensemble des observations ne fait pas ressortir la perturbation qui existe dans les fonctions de l'organisme, et qu'il faut examiner séparément les sécrétions pendant les deux moitiés de la journée pour constater des différences.

La manière de voir et les conclusions des auteurs sont corroborées par les recherches de MM. Henneberg, Kuehn et Scholze (1), qui ont expérimenté sur des bœufs dans un appareil analogue, mais n'ont jamais fait durer les expériences que pendant 12 heures de suite.

**Action des acides gras sur l'économie.**  
par **M. DANCKWERTH** (2).

M. Danckwerth, à Saint-Petersbourg, a observé que les ouvriers chargés, dans les stéarineries, de la saponification et de la décomposition des savons calcaires par l'acide sulfurique, prennent au bout de peu de temps un aspect maladif et une pâleur caractéristique, les ouvriers chargés du travail des autres ateliers de l'usine n'étant pas affectés du tout.

Il résulte de l'examen auquel l'auteur s'est livré, que la cause de cette maladie doit être attribuée à ce fait que, par l'ébullition avec l'eau, des particules extrêmement divisées d'acides gras sont entraînées dans les ateliers et que les ouvriers en respirent constamment : les traverses de bois, l'écloupe dont on entoure les tuyaux de vapeur,

(1) *Landwirtschaftl. Versuchsstationen*, t. VIII, p. 447; dans *Chem. Centrbl.*, 1867, p. 165, et dans le mémoire de MM. Pottenkofer et Voet.

(2) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXXVII, p. 82.

sont promptement recouverts d'une couche assez épaisse de ces acides ainsi entraînés mécaniquement.

Il est donc important de déterminer dans ces ateliers une ventilation constante et énergique.

---

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

### **Préparation industrielle de l'hydrogène, par MM. TESSIÉ DU MOTAY et MARÉCHAL (1).**

Les inventeurs rappellent que la vapeur d'eau est décomposée au rouge par le charbon, et qu'il se produit de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone; que ce procédé n'a jamais pu servir à la préparation industrielle de l'hydrogène à cause des frais énormes de combustible qu'il nécessite et de la rapide altération des appareils dans lesquels on opère.

Ils proposent une nouvelle méthode qui consiste à chauffer au rouge un mélange d'hydrates alcalins ou alcalino-terreux et de charbon (charbon de bois, coke, anthracite, etc.); on produit ainsi un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique.

Ce procédé ne nécessite pas d'installation spéciale, pas de chaudière à vapeur, et ne détériore pas les appareils dans lesquels la calcination est opérée.

Le mélange d'acide carbonique et d'hydrogène est dirigé sur des carbonates capables de former des bicarbonates et est ainsi débarrassé d'acide carbonique; l'hydrogène pur recueilli à l'issue de l'appareil peut servir à l'éclairage ou au chauffage. Le bicarbonate résultant de cette purification est décomposé par la chaleur; il fournit ainsi de l'acide carbonique pur que l'on pourra employer aux divers usages auxquels on le consacre d'ordinaire; le carbonate neutre régénéré sert à une nouvelle opération.

Quant aux oxydes anhydres produits dans la réaction (soude, chaux, baryte), on pourra les utiliser pour les besoins généraux de l'agriculture et de l'industrie, ou les hydrater pour les faire servir à une nouvelle opération.

On peut également produire de l'hydrogène pur, en dirigeant sur

(1) Brevet n° 77932 et 77726.

de la chaux, chauffée au rouge cerise, les carbures d'hydrogène provenant de la distillation du charbon de terre. Il se forme ainsi du carbonate de calcium et de l'hydrogène.

**Fabrication du phosphore, par MM. AUBERTIN  
et BOBLIQUE (1).**

La silice à une haute température déplace l'acide phosphorique du phosphate de calcium. Le procédé de MM. Aubertin et Boblique repose sur ce fait. On mélange de l'apatite, des os, des phosphates fossiles ou autres pulvérisés avec deux fois le poids de ces substances en silica (sable ou grès); à ce mélange on ajoute 25 p. % du poids du phosphate en poussier de charbon, et l'on introduit le tout dans un appareil fermé, capable de supporter la chaleur du rouge orange.

D'après les auteurs, l'acide phosphorique est, à cette température, mis en liberté et réduit par le charbon; le phosphore ainsi produit est recueilli par les procédés ordinaires. On pourra donc, industriellement, fabriquer le phosphore directement et en une seule opération.

**Procédé industriel pour transformer les hydrocarbures en cyanures et leurs dérivés, c'est-à-dire en acides aromatiques et en corps amidés, par M. MERZ (2).**

L'analogie qui existe entre les acides sulfoconjugués  $C_6H_5-SO_3H$  et les acides aromatiques  $C_6H_5-CO_2H$ , a porté l'auteur à tenter la préparation de ces acides aromatiques au moyen des acides sulfoconjugués. Cette préparation réussit très-bien avec certains d'entre eux.

En distillant à feu doux, dans une cornue en grès, 1 partie de sulfonaphtalate de potassium avec 1/2 partie de cyanure de potassium, on obtient 1/2 partie d'un liquide huileux, jaune-rougeâtre par transmission, verdâtre par réflexion, et dont la composition est représentée par  $C^{10}H^7CAz$ ; c'est le cyanure de naphthyle, naphtonitrile. (Le résidu de cette préparation peut servir à la fabrication des ferrocyanures.)

Le cyanure de naphthyle purifié par distillation est un liquide incolore, réfringent, plus dense que l'eau, doué d'une odeur aromatique et d'une saveur brûlante: il bout à  $301^\circ$ ; à  $0^\circ$ , il se solidifie en mamelons. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther.

Le cyanure de naphthyle chauffé avec une solution alcoolique de

(1) Brevet n° 77454.

(2) Brevet n° 78540.

soude, ou avec de la chaux à 130-140°, dégage de l'ammoniaque et se transforme en acide



qu'on précipite de sa solution par de l'acide chlorhydrique.

On peut également préparer cet acide en chauffant à 160° le cyanure de naphthyle avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique pas trop étendu.

Le nouvel acide aromatique ressemble beaucoup à l'acide benzoïque : il est inodore, soluble dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante ; il fond à 140-141° et bout à 300° : il se sublime en belles paillettes. Cet acide possède la plupart des propriétés de l'acide benzoïque et pourra, en raison de son bas prix, le remplacer dans la plupart de ses usages industriels.

Le cyanure de naphthyle, soumis à l'action de l'hydrogène naissant, donnera sans doute des dérivés amidés, qui pourront peut-être remplacer l'aniline dans la fabrication des matières colorantes.

L'anthracène, le chrysène, le pyrène produiront sans doute des cyanures et des acides analogues à ceux que l'on obtient avec la naphthaline.

L'acide sulfobenzidique fournit du cyanure de phényle, bouillant à 191°, et ce dernier peut servir à la préparation de l'acide benzoïque ; mais les rendements sont peu avantageux.

On connaissait par les belles recherches de M. A. W. Hofmann (1) l'existence du cyanure de naphthyle et de l'acide qui en dérive ; mais le procédé indiqué par lui est beaucoup plus délicat et plus dispendieux : il consiste à soumettre à l'action de la chaleur la naphtylformamide obtenue par la décomposition du bioxalate de naphtylamine.

**Sur la naphthaline et ses applications industrielles,**  
par **M. VOHL** (2).

*Préparation industrielle de la naphthaline pure.* — La naphthaline brute que l'on obtient en exposant au froid, pendant 6-8 jours, les huiles de houille lourdes, est pulvérisée, débarrassée des parties liquides qui y adhèrent, au moyen de l'hydroextracteur, puis soumise à l'action d'une presse hydraulique. Les gâteaux de naphthaline ainsi obtenus sont traités à chaud et à deux reprises par quelques centièmes de soude caustique. Cette opération est effectuée dans des chaudières closes en fer, munies

(1) *Comptes rendus*, 4 mars 1867.

(2) *Dingler's Polytechn. Journal*, t. CLXXXVI, p. 138.



d'un agitateur et d'un serpentín de vapeur; on remplace la soude par de l'eau chaude et on continue ces lavages jusqu'à ce que les eaux s'écoulent parfaitement neutres; on débarrasse ainsi le produit du phénol et de ses homologues. Un traitement chaud à l'acide sulfurique à 45° doit suivre les traitements alcalins, et après lui, on fait encore chauffer la naphthaline pendant 2-3 heures, à 100°, avec une solution concentrée de soude.

Le produit ainsi obtenu doit maintenant être soumis à la distillation dans de grandes cornues en fonte; au commencement, il passe de l'eau mélangée de naphthaline; puis, à 210°, cette substance pure distille avec une grande rapidité. On la condense dans des serpentins chauffés à 80° et on la coule dans des moules de verre, de métal ou de bois humide. Lorsque le thermomètre monte aux environs de 230-235°, on change les récipients et on traite les produits qui passent à ce moment comme de la naphthaline brute.

*Propriétés de la naphthaline.* — Elle possède un poids spécifique : 1,15173 à 18°9; frottée avec un morceau de soie, elle devient fortement électro-négative; elle fond à 80° et bout à 216-218°. La naphthaline fondue absorbe une très-grande quantité d'air, qu'elle abandonne de nouveau par refroidissement. Lorsqu'on opère sur 1 kilogr. de naphthaline, le dégagement de l'air produit un véritable bouillonnement; cet air est beaucoup plus riche en oxygène que l'air atmosphérique, c'est même peut-être de l'oxygène pur. La naphthaline fondue dissout avec facilité beaucoup de substances insolubles dans la plupart des véhicules. L'indigo s'y dissout en formant une solution d'un bleu violacé très-intense; par refroidissement il cristallise en aiguilles cuirées d'un bel éclat, qu'on peut débarrasser de naphthaline au moyen d'alcool faible.

Les sulfures d'arsenic, d'étain et d'antimoine se dissolvent également dans la naphthaline fondue, et y cristallisent par refroidissement; il en est de même pour le phosphore et le soufre. Le sulfure d'éthylène de Loewig et Weidmann est extrêmement soluble dans la naphthaline fondue; par refroidissement on l'obtient en petits grains qui sous le microscope présentent une apparence cristalline.

*Réaction caractéristique de la naphthaline.* — Lorsqu'on recherche la naphthaline dans un produit quelconque, on peut avoir recours à la réaction suivante, qui est tout à fait caractéristique; la substance est traitée par de l'acide nitrique fumant, puis précipitée par de l'eau; le corps nitré est lavé à l'eau, jusqu'à neutralisation, puis versé dans la solution bouillante d'un mélange formé de 1 p. 0/0 de monosulfure de

potassium et de 1 p.  $\%$  de soude caustique : la moindre trace de naphthaline détermine la formation d'une magnifique coloration violette (1).

*Produits d'oxydation de la naphthaline.* — L'un des produits les plus intéressants d'oxydation de la naphthaline est l'acide phthalique qui, depuis les travaux de MM. Depouilly, est devenu l'objet d'assez nombreuses expériences : on se rappelle que ces chimistes ont fait voir qu'en chauffant à 330-350° un mélange de phtalate de calcium et de chaux, il se produit du benzoate et du carbonate de calcium; l'auteur, ayant repris les travaux de MM. Depouilly sur une certaine échelle, a trouvé qu'elles présentaient industriellement de grandes difficultés, spécialement en ce qui concerne la préparation des produits chlorés de la naphthaline et leur transformation en acide phthalique; il indique divers autres procédés pour la fabrication industrielle de cet acide.

Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à un mélange intime de naphthaline et de peroxyde de manganèse, il se produit une réaction des plus énergiques qui peut aller jusqu'à l'incandescence. Mais on obtient un résultat très-différent en dissolvant d'abord la naphthaline, 12 p.  $\%$ , dans l'acide sulfurique, 90 p.  $\%$ , et ajoutant ensuite peu à peu à cette solution et en remuant constamment du peroxyde de manganèse finement pulvérisé, 80 p.  $\%$ . Quand la réaction est terminée, on étend la masse de 4 à 5 fois son volume d'eau et on fait bouillir le tout, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique; puis on étend les liqueurs de moitié et on filtre; on précipite alors le manganèse avec du carbonate de sodium, et, après nouvelle filtration, on évapore après avoir acidulé les liqueurs; par cristallisation, on obtient du sulfate et du chlorure de sodium, et des eaux mères de ces sels se déposent de l'acide phthalique.

La préparation suivante est bien plus avantageuse; on dissout 12 p.  $\%$  de naphthaline dans 109 p.  $\%$  d'acide sulfurique à 66°; puis on y ajoute, par petites portions, 89 p.  $\%$  de bichromate de potassium. Lorsque la première réaction est terminée, on étend d'eau bouillante, ce qui détermine un abondant dégagement d'acide carbonique; on sature par du carbonate de sodium et on fait bouillir encore pendant un quart d'heure; on filtre pour séparer l'oxyde de chrome, et on obtient ainsi une solution d'un beau jaune d'or, qui, acidulée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, laisse déposer un précipité d'un magni-

(1) Cette réaction a déjà été indiquée en 1860 par M. Troost (*Bulletin de la Société chimique*, p. 74, 1861).

fique rouge, auquel l'auteur donne le nom de naphtylcarmin et qui est évidemment identique avec le carminaphte de Laurent. Après séparation de ce produit, on évapore et l'on voit se déposer successivement du sulfate, puis du chlorure de sodium et finalement de l'acide phtalique.

*Emploi de l'acide phtalique.* — La transformation de l'acide phtalique en acide benzoïque est, d'après l'auteur, une opération délicate et il considère comme bien plus avantageux d'utiliser cet acide pour la préparation de la benzine; cette préparation réussit toujours; il suffit, comme on sait, de soumettre l'acide phtalique à la distillation, si elle est en présence d'un excès de chaux.

*Note préliminaire sur le naphtylcarmin.* — Cette substance, entrevue par Laurent, joue le rôle d'un acide; elle donne avec les alcalis des solutions d'un beau jaune d'or, et teint la soie et la laine, sans l'intermédiaire de mordants, soit en orange, soit en violet. Elle est soluble dans l'acide acétique et l'alcool; elle est précipitée de ses combinaisons avec les alcalis et les terres alcalines, par les acides minéraux énergiques, sous forme de flocons d'un beau rouge carmin.

**Sur la dénaturation et l'utilisation des résidus et la fabrication de la soude et du chlorure de chaux à Dieuze,**

par **M. ROSENSTIEHL** (1).

M. Rosenstiehl a décrit d'une manière très-exacte, en donnant en même temps des analyses et des prix de revient, les procédés par lesquels on recouvre à Dieuze jusqu'à 44 % du soufre contenu dans les charrées. On n'y fait usage que des résidus nuisibles, qui auparavant étaient jetés en grand désagrément du voisinage, tandis qu'aujourd'hui ces résidus sont transformés soit en produits utiles, soit en nouveaux résidus tout à fait inoffensifs. Les différentes phases du procédé se résument de la manière suivante :

1° *Transformation de la charrée en combinaisons sulfurées solubles.*

*Production des eaux jaunes.* — Une certaine quantité de la charrée, sortant des bains de lixiviation, est mise en contact, dans un grand bassin, avec les résidus du chlore neutralisés, c'est-à-dire avec la solution d'un mélange de chlorure ferreux et manganoux. On ajoute le tout à froid, pendant un temps plus ou moins prolongé, jusqu'à ce que tout le fer soit précipité à l'état de sulfure de fer et qu'il n'y ait plus que du chlorure de manganèse en solution. Dans cette opération il se précipite

(1) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, nov. et déc. 1907.

également une petite quantité de sulfure de manganèse. On laisse drainer le chlorure de manganèse dans un réservoir spécial et l'on mélange la charrée ainsi traitée avec le reste de la charrée. On en forme des tas poreux, qui bientôt s'échauffent fortement par suite d'oxydation par l'oxygène de l'air.

Cette oxydation est énormément favorisée par la présence du sulfure de fer et de manganèse, qui se transforment en soufre libre et oxydes métalliques hydratés : ces oxydes sont de nouveau sulfurés par le sulfure de calcium de la charrée, puis réoxydés par l'oxygène de l'air. Le soufre libre, se combinant au sulfure de calcium insoluble, forme un polysulfure soluble; il se produit en même temps un peu d'hyposulfite de calcium. Au bout de deux à trois jours, on lessive une première fois la charrée, dans des bacs de lixiviation méthodique, construits en maçonnerie. On obtient des liqueurs jaunes surtout riches en polysulfures.

Après ce premier lessivage on expose le résidu extrait des bacs et mis en tas de nouveau, pendant deux à trois jours, au contact de l'air. Cette fois-ci, il se forme plus d'hyposulfite que de polysulfure de calcium. On lessive une seconde fois dans une autre série de bacs. Le nouveau résidu égoutté est jeté. Il n'occupe plus que les  $\frac{2}{3}$  du volume primitif de la charrée, et, quoiqu'il s'oxyde de nouveau, il ne fournit plus de liqueur jaune. En effet, il ne renferme plus guère que du sulfate, 66 p.  $\frac{0}{0}$ , de l'oxyde de calcium, 21 p.  $\frac{0}{0}$ , ainsi que  $8\frac{1}{2}$  d'oxyde métallique.

2° *Neutralisation du résidu de la fabrication du chlorure de chaux, précipitation du soufre.* — Les résidus liquides renferment de l'acide hydrochlorique et du chlore libre, du chlorure ferrique et du chlorure de manganèse. On les laisse déposer et clarifier dans un premier bassin, puis on les décante dans le bassin de neutralisation. Là on y ajoute un mélange en proportion convenable des deux eaux jaunes, de manière à ce qu'il y ait un très-léger excès d'acide sulfureux.

L'hydrogène sulfuré provenant de la réaction de l'acide libre sur le polysulfure est immédiatement décomposé par l'acide sulfureux résultant de la décomposition de l'hyposulfite. Lorsque le soufre précipité passe du jaune blanchâtre au gris, par suite de la formation d'un peu de sulfure de fer, on reconnaît que la neutralisation est arrivée. Le soufre qui se précipite en grande abondance, se dépose très-rapidement. On le recueille sur des filtres, on le lave, on l'exprime avec des presses hydrauliques, on le fait sécher et on le brûle dans les fours à soufre.

3° *Déferrage des liqueurs. Préparation du chlorure de manganèse pur.*

— Les liqueurs neutralisées par l'opération précédente, sont remuées comme cela a été indiqué déjà, avec de la charrée, jusqu'à ce que tout le fer en ait été éliminé. Après s'être clarifiées, elles sont pompées dans de grands bassins.

4° *Précipitation du sulfure de manganèse.* — Dans ces bassins on les mélange avec des eaux jaunes surtout riches en polysulfure. Il se forme un précipité couleur de chair, qui est un mélange de sulfure de manganèse 55 p.  $\%$ , et de soufre 40 p.  $\%$ . On ajoute les eaux jaunes jusqu'à ce que tout le manganèse soit précipité. La liqueur surnageant le précipité est une solution claire et limpide de chlorure de calcium, renfermant une petite quantité d'hyposulfite. Elle est inoffensive et peut être jetée impunément.

Le précipité de sulfure de manganèse et de soufre est recueilli, lavé, égoutté et séché sur des plaques chaudes. Il brûle avec la plus grande facilité, dégageant de l'acide sulfureux, qu'on utilise pour la fabrication de l'acide sulfurique.

5° *Utilisation du résidu de la combustion du sulfure de manganèse.* — Le résidu de la combustion est formé de sulfate manganoux 44,5. Bioxyde de manganèse 18,9. Protoxyde de manganèse 36,5 p.  $\%$ .

Le résidu est mélangé avec du nitrate de soude, et le tout chauffé dans les fours à soufre et à sulfure de manganèse. Il se dégage des vapeurs nitreuses, utilisées pour la fabrication de l'acide sulfurique. Le résidu de la calcination est un mélange de sulfate neutre de manganèse et d'un oxyde de manganèse très-pur, renfermant 55 p.  $\%$  de bioxyde et valant les manganèses naturels. On le lessive à l'eau chaude, pour obtenir le sulfate de soude cristallisé. L'oxyde de manganèse lavé est employé soit dans les verreries, soit pour la production du chlore.

Le prix de revient du soufre régénéré des charrées de soude varie de 4 à 5 fr. les 100 kilogrammes.

**Sur un nouveau four à soude, par M. PERRET (1).**

M. Perret a fait connaître, il y a quelques années, un nouveau système de four pour la distillation des pyrites dans la fabrication de l'acide sulfurique : chacun connaît les avantages que présente ce système.

M. Perret se sert aujourd'hui d'un four analogue, à étages multiples, pour la fabrication de la soude : c'est un massif en briques réfractaires, dans l'intérieur duquel sont établis un certain nombre d'étages

(1) Brevet n° 78506.

formés de dalles en substances réfractaires, et chauffés au moyen d'un foyer à grille inférieur, d'où la flamme part pour circuler au-dessous et au-dessus de chaque étage : « On obtient ainsi une utilisation meilleure de la chaleur et une réduction plus égale du mélange générateur, par son échauffement en dessus et en dessous dans les étages.

« Une première source de chaleur, émanant du foyer à grille dont l'action immédiate est limitée à 1<sup>m</sup>,40, largeur de la sole.

« Une autre source de calorique sur cette sole, due à la fin de la réaction du mélange.

« Sur chaque étage, où le mélange se réduit sans être remué, une nouvelle production de chaleur agissant à courte distance sur les matières placées immédiatement au-dessus.

« Enfin une circulation ascendante du calorique dans tout le système.

« Dans un massif restreint se trouve concentré un foyer multiple puissant et susceptible d'une irradiation régulièrement et constamment utilisée. »

**Sur la fabrication de l'acier par la réaction des nitrates et autres sels oxydants sur la fonte, par M. HARGREAVES (1).**

Au lieu d'oxyder la fonte par un courant d'air, comme cela a lieu dans le procédé Bessemer, M. Hargreaves propose d'employer les nitrates alcalins associés aux oxydes de fer et de manganèse, la base alcaline agissant utilement pour éliminer le silicium, le soufre et le phosphore. On peut opérer de deux manières :

1° On mélange le nitrate de soude un peu humide avec la proportion convenable d'hématite ou de peroxyde de manganèse, et on tamponne le tout dans une cavité ménagée au fond d'un récipient métallique garni de briques réfractaires. On peut ensuite sécher avec soin le mélange, puis on coule la fonte dans le récipient.

La chaleur fait fondre le nitrate de soude couche par couche ; la partie fondue avec les oxydes ferrique et manganique s'élève en vertu de sa densité moindre, traverse la fonte, y produit la réaction oxydante, en occasionnant un bouillonnement assez fort. Des composés sodiques se rassemblent sous forme de scories à la surface. Lorsque l'action cesse par suite de la fusion et de l'emploi utile de tout le mélange oxydant, on coule le métal (acier ou fonte malléable).

En opérant avec de la fonte renfermant 5 % de carbone, il faut 3 % de nitrate de soude associé à 6 % de peroxyde de fer, pour obtenir de

(1) *Chemical News*, janvier 1868, n° 423, p. 20.

la fonte finée; 8 à 10 % de nitrate et autant de peroxyde de manganèse pour faire de l'acier; 8 % de nitrate et 20 % de peroxyde de fer pour produire du fer malléable.

Si l'on veut opérer la conversion de la fonte dans le four à puddler ordinaire, on donne au mélange oxydant la forme de boules ou de petits blocs très-fortement comprimés, et fixés à l'extrémité de tiges de fer. Lorsque la fonte est en fusion dans le four et que l'ébullition commence, on introduit une de ces boules, qu'on maintient au fond du métal liquide; la réaction oxydante a lieu avec violente agitation. La boule ayant été consumée, on retire la tige et on introduit une nouvelle boule oxydante.

On continue ainsi jusqu'à ce que l'effet désiré soit produit. D'après M. Hargreaves, le puddlage ainsi fait exige beaucoup moins de temps, de main-d'œuvre et de combustible. On obtient, en outre, un rendement plus considérable, parce qu'il se forme des silicates et phosphates de fer et que la scorie alcaline, étant beaucoup plus fluide, englobe mécaniquement beaucoup moins de parcelles de fer métallique.

L'auteur prétend encore que le fer affiné avec l'intervention de nitrates est de qualité bien supérieure et que même en opérant avec une fonte ordinaire en coke, qui aurait fourni un mauvais fer, on obtient un fer très-tenace, doux, ductile, lorsqu'il a été refroidi lentement, et qui cependant prend une certaine dureté (comme une espèce de trempe) lorsqu'il a été refroidi brusquement. M. Hargreaves, qui partage les idées de M. Fremy sur la constitution de l'acier, d'après lesquelles ce serait un azocarbure de fer, attribue naturellement une part des avantages que doit procurer son procédé, à la réaction de l'azote naissant, provenant de la décomposition du nitrate sur la fonte en fusion. Il admet qu'en présence du sodium l'azote et le carbone de la fonte se combinent pour donner naissance à des composés cyanurés, qui à leur tour exerceraient ensuite leur influence favorable, universellement reconnue, sur la formation de l'acier. E. K.

**Matière colorante rouge, dite géranosine,**  
par M. LUTHRINGER (1).

On dissout 1 kilogr. d'un sel quelconque de rosaniline dans 1000 litres d'eau bouillante et on laisse refroidir cette solution jusqu'à 45°.

D'autre part, on délaye 4<sup>50</sup> de bioxyde de baryum, de calcium ou de strontium dans 35 litres d'eau froide et on y ajoute :

(1) Brevet n° 77404.

10 kilogr. d'acide sulfurique à 66°; puis on mélange ces deux liquides.

La solution devient instantanément jaune citron; après quelques instants, elle est presque complètement décolorée. On filtre pour séparer le sulfate de baryum et on élève progressivement la température du mélange jusqu'à 100°; on voit peu à peu le liquide se colorer en un rouge intense qui a acquis toute sa puissance colorante après deux minutes de bouillon. A ce moment, la nouvelle matière est formée et prête à teindre les tissus.

*Note.* D'après les renseignements que nous avons pu nous procurer, la géranosine précipitée de sa solution est soluble dans l'alcool; elle est partiellement soluble dans les acides, notamment dans l'acide chlorhydrique.

En teinture et en impression, l'intervention d'un acide avive la nuance; elle est détruite par l'ammoniaque.

Les couleurs fournies par la géranosine sont d'un assez beau rouge ponceau; jusqu'ici on n'a cependant pas pu leur donner l'éclat du ponceau-cochenille.

On sait que le violet d'aniline au chromate donne, sous des influences analogues, une matière colorante rouge cerise d'une très-grande pureté. M. Willm a fait connaître cette réaction dès 1860; elle a été depuis l'objet d'un brevet pris par M. Duprey.

**Sur le vert d'aniline provenant de l'action des iodures alcooliques sur la resaniline. par M. Gust. SCHAEFFER (1).**

L'auteur fait connaître un moyen d'appliquer sur coton cette belle matière colorante, dont nous avons indiqué le mode de préparation dans le *Bulletin* de 1866, t. VI, p. 504, et t. VII, p. 269. On dissout le vert dans l'acide acétique, on ajoute à cette solution de l'acétate d'alumine et on précipite une laque au moyen du benzoate d'ammoniaque. Le produit lavé et épaissi à l'albumine se ternit au vaporisage; mais cette altération ne se manifeste plus, lorsqu'on ajoute à la couleur du chlorate d'ammoniaque et de l'acide tartrique en quantité aussi forte que possible sans que l'albumine soit coagulée.

Malheureusement ce vert d'aniline, dont l'éclat ne laisse rien à désirer, est très-fugace.

(1) *Bullet. de la Soc. indust. de Mulhouse*, janv. 1868, p. 39.



---

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

---

---

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

---

SÉANCE DU 6 MARS 1868.

Présidence de M. Cloëz.

M. GUTHRIE est nommé membre résident.

M. MARIIGNAC adresse une brochure intitulée : *Recherches sur la réduction du niobium et du tantale*.

M. DENERAIN signale un article inséré dans la *Revue des cours scientifiques* du 22 février et dans lequel se trouve un passage du discours prononcé à la séance publique de la Société royale de Londres par le général Sabine, où sont citées les opinions de MM. LAWES et GILBERT. Ces expérimentateurs arrivent aux mêmes conclusions établies par M. DENERAIN dans le travail qu'il a présenté dans la précédente séance.

M. BOURGOIN communique ses résultats sur l'électrolyse de l'acide malique.

M. FRIEDEL présente, en son nom et au nom de M. LADENBURG, le résultat de leurs recherches sur l'oxychlorure de silicium et sur le produit de l'action du zinc-éthyle sur la monochlorhydrine éthylsilicique.

M. PERSONNE fait connaître les essais qu'il a tentés sur les produits de la torréfaction du café.

M. SCHUTZENBERGER expose quelques résultats obtenus dans un travail entrepris sur l'action de l'acétate d'iode sur les hydrocarbures; il signale aussi la formation de l'oxychlorure de carbone par l'action à chaud de l'oxyde de zinc sur le tétrachlorure de carbone.

SÉANCE DU 20 MARS 1868.

Présidence de M. Cloëz.

MM. THOMAS STACEWITZ et GAUTIER fils sont nommés membres non résidents.

M. LOUIS DE MARTIN adresse une brochure sur la fabrication des vins à l'abri du contact de l'air.

M. DESCAMPS fait une communication sur les cyanures doubles de manganèse, analogues aux ferro- et aux ferricyanures.

M. BOURGOIN expose les résultats de l'électrolyse de l'acide benzoïque et des benzoates.

M. SCHUTZENBERGER signale la formation d'un composé de platine et d'oxychlorure de carbone.

M. JUNGLEISCH indique les résultats de ses recherches sur les composés chlorés de la benzine, et donne un nouveau procédé de préparation de l'éther phénylphosphorique.

M. WYROUBOFF expose ses recherches sur les ferrocyanures.

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**Sur une seconde série de dérivés chlore-substitués de la benzine,**  
par M. Émile JUNGLEISCH.

J'ai communiqué précédemment à la Société une partie des résultats que j'ai obtenus dans l'étude d'une série complète de composés chloro-substitués de la benzine, préparés au moyen d'une seule et même réaction. Je vais actuellement lui rendre compte de recherches relatives à une seconde série de corps isomères avec les premiers. Quoique l'étude de ces corps soit encore incomplète, je désire publier dès maintenant quelques-uns des faits qu'elle m'a amené à connaître, la production des composés dont je veux parler n'ayant lieu qu'à l'aide de l'intervention de la lumière solaire directe, et l'état de la saison me forçant à attendre quelques mois pour continuer mon travail.

Mes expériences ont pour point de départ l'action qu'exerce le chlore sur la benzine monochlorée au soleil.

I. *Préparation.* — Lorsque dans un flacon de verre incolore, plein de chlore sec, on verse une certaine quantité de benzine monochlorée et qu'on expose le tout au soleil, le vase se remplit aussitôt d'épaisses vapeurs blanches, un certain dégagement de chaleur se produit, et le chlore se trouve assez rapidement absorbé, surtout si l'on a soin de promener fréquemment le liquide sur les parois du flacon, de manière à faciliter la volatilisation. Quand la benzine monochlorée a été ajoutée en excès, tout le gaz a bientôt disparu, et le produit de la réaction est un liquide huileux et épais. Quand, au contraire, c'est le chlore qui domine, en même temps que ce gaz disparaît, une certaine quan-

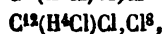
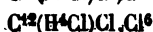
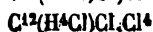
tité d'acide chlorhydrique prend naissance, indiquant nettement qu'une substitution se produit; et, lorsque l'action est terminée, on observe, comme dans le cas précédent, un liquide huileux et épais; mais il est ici mélangé d'un corps cristallisé. Les deux produits possèdent une odeur toute particulière, extrêmement pénétrante et tenace, qui rappelle assez celle des moisissures. A l'aide de l'alcool, on les enlève très-bien du flacon dans lequel on les a formés.

Le premier, c'est-à-dire le produit de la réaction du chlore sur la benzine monochlorée, sans excès de chlore, est, ainsi que le prouvent les expériences suivantes, un mélange de quatre combinaisons :



Ces combinaisons résultent de l'addition du chlore à la benzine monochlorée.

Le second, c'est-à-dire le produit de la réaction du chlore sur la benzine monochlorée, avec excès de chlore, renferme, en outre des composés ci-dessus, les corps qui en dérivent par substitution du chlore à l'hydrogène, tels que les suivants :



et peut-être d'autres encore.

Ayant commencé mes expériences avec cette idée préconçue que des produits d'addition tels que ceux que j'ai cités en premier lieu devaient être cristallisés, idée tirée de l'analogie du chlorure de benzine de Mitscherlich,  $C^{10}H^6Cl^2$ , j'ai, pour atteindre un résultat de ce genre, ajouté un grand excès de chlore, de telle sorte que les matériaux que j'ai pu accumuler pendant que la saison se prêtait à ces expériences, appartiennent principalement au second ordre de réactions : ils sont surtout riches en composés de chloruration avancée et en produits mixtes d'addition et de substitution.

J'ajouterais ici que j'ai réussi, par une voie différente, à préparer en grande quantité les produits d'addition du chlore à la benzine, sans le secours de la lumière solaire; or, la benzine monochlorée et la benzine dichlorée qu'engendrent ces chlorures quand on les traite par la potasse alcoolique, me paraissent, à premier examen, il est vrai, iden-

tiques avec celles que donne la substitution directe. Je ne veux actuellement qu'indiquer ce qui touche à ce côté de la question, cet ordre de faits étant différent de celui qui nous occupe en ce moment.

II. *Séparations.* — J'ai commencé par séparer les cristaux, en recueillant ceux-ci et en les égouttant sur un entonnoir, puis en les lavant avec de l'alcool froid. La partie huileuse que l'on isole ainsi est, comme je l'ai dit, très-épaisse; elle est également très-dense. La chaleur l'altère facilement : lorsqu'on cherche à la distiller, elle se détruit en donnant de l'acide chlorhydrique et des benzines chlorées. La potasse alcoolique détermine son dédoublement dans le même sens. Refroidie dans le voisinage de 0°, elle ne laisse déposer aucun corps solide, même après un temps assez long. N'ayant pas actuellement à ma disposition une quantité suffisante de matière pour chercher une méthode de séparation des diverses substances qui la composent, j'ai dû remettre à une époque plus favorable l'étude de ce côté de la question, et je me suis borné pour l'instant à isoler les benzines chlorées qu'engendre la potasse alcoolique en réagissant sur le mélange.

Lorsqu'à une solution alcoolique du produit huileux on ajoute un excès de potasse et qu'on chauffe légèrement, une réaction très-vive se produit, la masse se colore et un dégagement de chaleur considérable détermine l'ébullition du liquide. Quand cette action a diminué d'intensité, on termine l'opération en chauffant quelque temps le mélange. On obtient ainsi une solution alcoolique fortement colorée en brun. On précipite par un grand excès d'eau. Un liquide huileux, très-dense et mélangé de cristaux, tombe au fond du vase; il se sépare facilement : on le recueille, on le lave à l'eau, on le sèche.

La liqueur aqueuse qui le surnageait est chargée de substances diverses : elle abandonne à l'éther des matières cristallisées parmi lesquelles se trouvent des phénols chlorés.

Quant au liquide huileux insoluble dans l'eau et séché, on le soumet à la distillation fractionnée. Après un certain nombre de distillations et de séparations, on distingue les produits suivants : vers 140°, une assez grande quantité de benzine monochlorée non attaquée; vers 175°, quelques grammes d'un liquide présentant la composition de la benzine bichlorée; vers 210°, un liquide laissant déposer, par le refroidissement, quelques cristaux et présentant la composition de la benzine trichlorée; vers 245°, un liquide cristallisable à la température ordinaire et constitué en très-grande partie par une benzine quadrichlorée; vers 275°, une masse solide et cristallisée, dont la composition correspond à la benzine quintichlorée; enfin, au-dessus de cette

température, un mélange du produit précédent et d'une petite quantité de benzine perchlorée,  $C^{12}Cl^6$ .

III. *Benzine bichlorée*. — Le liquide dont le point d'ébullition est voisin de  $175^\circ$  est constitué presque entièrement par une benzine bichlorée, isomérique avec celle de la série que j'ai décrite précédemment, et dont elle se distingue par une fusibilité beaucoup plus grande, car elle fond au-dessous de  $0^\circ$ , tandis que son isomère fond à  $153^\circ$ . J'ai actuellement à ma disposition une trop petite quantité de ce produit pour pouvoir en faire une étude complète. J'attendrai donc pour le décrire.

Ce corps me paraît résulter de la décomposition par la potasse d'un chlorure de benzine chlorée  $C^{12}H^5Cl, Cl^3$ .

IV. *Benzine trichlorée*. — Je dirai la même chose d'une benzine trichlorée différente de celle que j'ai fait connaître (1). Ce qui distille vers  $210^\circ$  est un mélange de deux benzines trichlorées, dont l'une, identique avec celle décrite par Mitscherlich, est liquide et provient de la décomposition par la potasse du chlorure de benzine  $C^{12}H^6Cl^6$ , lequel provient lui-même de l'action du chlore sur une petite quantité de benzine que renfermait la benzine monochlorée employée. La nouvelle benzine trichlorée fond, au contraire, à une température de  $60^\circ$ . Elle me paraît résulter de l'action de la potasse sur le chlorure de benzine chlorée,  $C^{12}H^5Cl, Cl^3$ . J'y reviendrai.

J'ajouterai ici, à propos des corps décrits antérieurement sous le nom de benzine trichlorée, que leur identité me paraît assez probable, quoique cependant je n'aie pu l'établir encore d'une manière absolue. Le premier a été découvert par Mitscherlich : c'est un composé liquide bouillant à  $210^\circ$ ; le second, que j'ai fait connaître, est solide et cristallisé, fond à  $+17^\circ$  et bout à  $206^\circ$ . Des expériences entreprises dans le but de comparer ces deux corps, et que je ne veux pas signaler ici, m'ont fait voir que le produit préparé suivant la méthode de Mitscherlich est fort impur. La potasse alcoolique, en réagissant sur les chlorures de benzine, forme, en effet, des phénols chlorés en même temps que des benzines chlorées; et cela en proportion assez considérable pour que j'aie pu isoler une quantité notable de ces composés. Dans une expérience faite, il est vrai, avec un produit brut, dans le but d'augmenter autant que possible l'impureté, et de pouvoir ainsi reconnaître plus facilement la nature de celle-ci, j'ai pu recueillir plusieurs grammes de phénol trichloré cristallisé et doué de toutes les

(1) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 635.

propriétés qui le caractérisent : sel ammoniacal cristallisé, sel de cuivre cristallisé, point de fusion, point d'ébullition, etc.

D'autre part, lorsqu'on refroidit à  $0^{\circ}$  le composé liquide de Mitscherlich, il reste liquide ; mais vers  $-10$  ou  $-15^{\circ}$ , il se solidifie, et un thermomètre qu'on a plongé dans sa masse remonte à une température supérieure à  $0^{\circ}$ . J'ai pris quelques cristaux ainsi obtenus et je les ai ajoutés au liquide refroidi à  $0^{\circ}$  ; j'ai vu alors une assez grande quantité de cristaux se former ; ayant séparé le liquide qui les surnage, et les ayant égouttés, je les ai fait fondre, puis cristalliser une seconde fois de la même manière, puis une troisième, et ainsi de suite. Après un certain nombre d'opérations, j'ai obtenu des cristaux fusibles à  $+14^{\circ}$ . Or, le point d'ébullition du corps ainsi purifié s'est, comme le point de fusion, rapproché de celui de la benzine trichlorée que j'ai obtenue par l'action du chlorure d'iode sur la benzine ; les différences qui s'observent entre les deux corps sont dès lors assez faibles pour qu'on soit porté à croire à leur identité ; d'autant plus que l'un des deux n'est pas encore parfaitement pur et que tous deux fournissent des dérivés nitrés,  $C^{12}H^3(AzO^4)Cl^3$ , entre lesquels je n'ai pu trouver jusqu'ici la plus faible différence.

V. *Benzine quadrichlorée*. — Ce qui passe de  $245^{\circ}$  à  $250^{\circ}$  est beaucoup plus abondant que les produits précédents. Ce n'est autre chose qu'une benzine quadrichlorée, isomérique avec celle de la première série, souillée par des traces de composés supérieurs et inférieurs. La purification de ce corps est assez facile : il est, en effet, soluble dans l'alcool, tandis que les composés qui sont mélangés avec lui le sont beaucoup moins. Il suffit donc de le faire cristalliser plusieurs fois dans ce véhicule pour l'avoir parfaitement pur. Il donne alors à l'analyse, des chiffres très-satisfaisants. Cependant il faut remarquer que cette circonstance, prise isolément, ne serait pas absolument décisive, puisqu'il s'agit d'un corps qui peut être mélangé avec des produits conduisant, à très-peu près, aux mêmes résultats analytiques que lui.

Cette benzine quadrichlorée est en belles aiguilles, longues, brillantes et nacrées. Elle fond vers  $35^{\circ}$  et bout vers  $253^{\circ}$ . Son odeur n'est pas désagréable ; elle ne s'éloigne cependant pas beaucoup de celle des composés voisins. Elle se dissout bien dans l'alcool bouillant, moins bien dans le même liquide froid. L'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone la dissolvent.

Ce corps me paraît résulter de la décomposition par la potasse du chlorure de benzine chlorée,  $C^{12}H^3Cl, Cl^6$ . Il est isomérique avec la benzine quadrichlorée que j'ai obtenue par l'action du chlorure d'iode

sur la benzine, car cette dernière benzine chlorée fond à 139°, est à peine soluble dans l'alcool même bouillant, et est aussi beaucoup moins soluble dans l'éther. Au contraire, la nouvelle benzine quadrichlorée préparée par la décomposition du chlorure de benzine chlorée,  $C^{12}H^5Cl, Cl^6$ , est identique avec celle que M. Otto a obtenue récemment par l'action du chlore sur le sulfobenzide (1).

Le perchlorure d'antimoine la transforme en benzine hexachlorée,  $C^{12}Cl^6$ , identique avec celle que donne son isomère dans les mêmes conditions.

VI. *Benzine quintichlorée.* — Le produit le plus abondant de tous est celui qui distille vers 270°. C'est une masse solide et cristallisée, formée par le mélange de deux benzines quintichlorées différentes. L'une, identique avec celle de la première série, c'est-à-dire avec le composé que j'ai décrit l'an dernier (2), qui est fusible à 74° et assez soluble dans l'alcool chaud. L'autre n'est fusible qu'à une température beaucoup plus élevée et est presque insoluble dans l'alcool chaud.

Pour les séparer, on verse le mélange fondu dans de l'alcool bouillant : celui-ci dissout la première et laisse sous forme pulvérulente la seconde, que l'on sépare par filtration. Les solutions alcooliques de la première ayant la propriété de dissoudre une petite quantité de l'autre, on purifie celle-là par des cristallisations dans des liqueurs non saturées.

Quant à la benzine quintichlorée peu soluble, on l'obtient parfaitement pure, par des cristallisations dans un mélange d'alcool et de benzine, qui, bouillant, la dissout assez bien et la laisse déposer par le refroidissement, tandis qu'il dissout, même à froid, une quantité notable de la première. La benzine chlorée ainsi préparée se présente sous la forme de cristaux extrêmement fins et soyeux, presque insolubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans la benzine et le chloroforme. Leur température de fusion est 175°, lorsqu'on les plonge instantanément dans un bain chauffé à ce point. Après fusion et solidification, ils ne fondent plus que vers 198° et se solidifient à une température à peine inférieure. Quand, au contraire, on les plonge dans un bain dont on élève lentement la température, ils éprouvent peu à peu une modification moléculaire analogue et leur point de fusion s'élève lentement vers la même limite. On a déjà rapporté différents faits du même genre pour certains corps gras.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 105 (1867).

(2) *Comptes rendus*, t. LXII, p. 635.

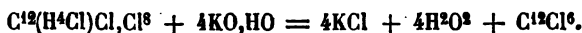
Cette benzine quintichlorée est identique avec celle obtenue par M. Otto, en faisant agir le chlore sur le sulfobenzide (1).

Traitée par le perchlorure d'antimoine, elle se transforme en benzine hexachlorée,  $C^{12}Cl^6$ , identique avec celle que donne son isomère traité de la même manière.

J'explique la formation simultanée de ces deux benzines quintichlorées, en rapportant la seconde à la décomposition par la potasse d'un tétrachlorure de benzine monochlorée,  $C^{12}H^3Cl, Cl^3$ , et la première à celle d'un trichlorure de benzine monochlorée chloré,  $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^6$ , dont je vais décrire tout à l'heure les propriétés et les réactions.

VII. *Benzine hexachlorée.* — Quant au mélange, peu abondant d'ailleurs, qui passe à une température plus élevée, il renferme, en outre des deux benzines quintichlorées, une petite quantité de benzine hexachlorée,  $C^{12}Cl^6$ , identique avec celle qu'engendre l'action du chlorure d'iode ou celle du perchlorure d'antimoine sur la benzine.

Ce corps me semble dériver d'un tétrachlorure de benzine monochlorée chloré,  $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^3$ , d'après la réaction suivante :



VIII. *Chlorure de benzine chlorée chloré.* — Je vais maintenant étudier l'un des chlorures de benzine chlorée chlorés dont j'ai signalé l'existence à la page 347.

Les cristaux, séparés du produit huileux primitif, sont purifiés de la manière suivante. On les lave d'abord, comme je l'ai dit, avec de l'alcool froid, puis on les fait cristalliser plusieurs fois dans du chloroforme bouillant. Ils sont alors parfaitement incolores et nacrés; si l'on a opéré convenablement, leurs formes sont assez nettes pour qu'il soit aisé de les déterminer. Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques de  $112^{\circ}30'$ , dans lesquels la base  $p$  fait avec les faces  $m$  un angle de  $108^{\circ}35'$ . Leur composition peut être représentée par la formule  $C^{12}H^4Cl^3$ , et leur mode de formation par la relation  $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^6$ . Ce corps n'est autre chose que le composé par addition  $C^{12}H^3Cl, Cl^6$ , dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par du chlore. Les analyses suivantes justifient cette manière de voir.

|    | $C^{12}H^4Cl^3$ | I.   | II.  | III. | IV.  |
|----|-----------------|------|------|------|------|
| C  | 20,00           | 19,8 | 19,5 | »    | »    |
| H  | 1,11            | 1,7  | 1,6  | »    | »    |
| Cl | 78,89           | »    | »    | 78,3 | 78,5 |
|    | <hr/> 100,00    |      |      |      |      |

(1) *Loc. cit.*



Et si, en raison de l'équivalent élevé de ce corps, quelque doute pouvait exister sur sa composition, ce doute me semble ne devoir pas subsister en présence de la nature du dédoublement qu'il subit par l'action de la potasse alcoolique. Chauffe-t-on, en effet, ces cristaux en présence du réactif que nous venons de citer, ils se dédoublent en acide chlorhydrique qui forme du chlorure de potassium, et en benzine quintichlorée identique avec celle que j'ai découverte en faisant réagir le chlorure d'iode sur la benzine (1). Ce produit présente les caractères suivants : il est soluble dans l'alcool bouillant qui le laisse cristalliser en longues aiguilles par le refroidissement, et extrêmement soluble dans le sulfure de carbone; il fond à 74° et donne avec l'acide nitrique un dérivé nitré très-remarquable par la beauté de ses cristaux.

J'ai contrôlé les mêmes résultats d'une autre manière, en prenant un poids déterminé du composé cristallisé primitif, en le traitant par la potasse alcoolique et dosant à l'état de chlorure d'argent le chlore transformé en chlorure de potassium d'après la réaction suivante :



La théorie indique 29,58 p. % de chlore; j'ai trouvé 31,4, en moyenne. Ce chiffre, très-voisin du chiffre théorique, paraîtra satisfaisant si on considère que la réaction précédente est accompagnée de diverses réactions secondaires, que la coloration de la liqueur suffit à dénoncer, et qui influent sensiblement en plus sur un semblable contrôle. Ce chiffre est d'ailleurs beaucoup plus conforme à l'interprétation que j'ai donnée qu'à toute autre.

M. Otto, dans un travail que j'ai cité précédemment et qui est relatif à l'action du chlore sur le sulfobenzide, a émis cette opinion que ce composé se détruit sous l'influence du chlore en donnant, entre autres produits, de la benzine monochlorée, laquelle est elle-même attaquée par le chlore mis en excès. L'identité de quelques-unes des réactions que j'ai obtenues avec celles décrites par M. Otto, me semble venir à l'appui des inductions de cet habile chimiste. Toutefois, il est entre nos observations une divergence qu'il me paraît important de signaler. Elle porte sur les cristaux auxquels j'attribue la formule  $\text{C}^{12}(\text{H}^4\text{Cl})\text{Cl}, \text{Cl}^6$ , ou  $\text{C}^{12}\text{H}^4\text{Cl}^8$ , formule à l'égard de laquelle je ne saurais avoir la moindre incertitude. Or ces cristaux me semblent en tous points identiques avec ceux que M. Otto a désignés sous le nom de *cristaux B*, auxquels il assigne la formule  $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{Cl}^7$ , et dont la description s'applique par-

(1) *Loc. cit.*

faitement à ceux que j'ai entre les mains. D'ailleurs, les chiffres des analyses de M. Otto sont aussi rapprochés de ceux que donne la formule  $C^{12}H^4Cl^3$ , que de ceux qui correspondent à  $C^{12}H^5Cl^7$  : par rapport à ces derniers, les dosages de carbone sont trop faibles et ceux de chlore trop forts. Cependant, quelque probable que soit l'identité des cristaux de M. Otto et des miens, il est bon de faire une réserve. D'une part, en effet, je n'ai pas encore isolé le chlorure de benzine chlorée  $C^{12}H^5Cl, Cl^6$ , et, malgré que diverses observations que j'ai faites me portent à penser le contraire, il ne serait pas impossible que ses analogies avec le chlorure de benzine chlorée chloré,  $C^{12}(H^4Cl)Cl, Cl^6$ , fussent nombreuses. D'autre part, M. Otto attribue à la combinaison qu'il a observée une forme dérivée du prisme droit à base carrée, tandis que la mienne constitue des prismes rhomboïdaux obliques. La différenciation serait facile à établir : si les cristaux de M. Otto ont bien la formule qu'il leur attribue, ils donneront, lorsqu'on les traitera par la potasse alcoolique, de la benzine quadrichlorée (très-probablement la variété fusible à  $+35^\circ$ ),



Dans l'autre cas, ils donneront de la benzine quintichlorée,



comme je l'ai dit plus haut.

IX. — J'insiste d'autant plus sur ce point qu'il me paraît constituer une démonstration de la théorie par laquelle j'explique la formation des nouveaux dérivés chlorés de la benzine.

En effet, j'ai admis que l'addition du chlore à la benzine monochlorée donne d'abord naissance aux chlorures suivants :



Ces chlorures respectifs peuvent, en perdant 1, 2, 3, 4 équivalents d'acide chlorhydrique, se transformer en benzines chlorées.



isomériques avec celles qui résultent de l'action du chlorure d'iode sur la benzine. L'isomérisie de ces nouveaux corps s'expliquerait en admettant qu'ils conservent quelque chose du groupement des divers chlorures de benzine qui les ont engendrés (kénomérie). Je désignerai provisoirement par la lettre ( $\alpha$ ) les benzines chlorées obtenues par substitution directe, et par ( $\beta$ ) leurs isomères formées par kénomérie, tout en reconnaissant ce qu'une semblable nomenclature a d'insuffisant.

Il résulte encore de mes observations, à juger du moins par le corps  $C_6H_4Cl_2Cl_2$ , que, lorsque l'addition se complique d'une substitution, on est conduit par un dédoublement du même ordre à des benzines chlorées identiques avec celles que j'ai désignées par ( $\alpha$ ); en un mot, on retombe sur les produits de substitution directe. Cette généralisation, que je me propose de vérifier, me paraît légitimée par la présence de quantités notables de diverses benzines chlorées ( $\alpha$ ), dans tous les produits qui résultent de l'action de la potasse alcoolique sur les combinaisons primitives.

X. — La benzine bichlorée ( $\alpha$ ) et la benzine trichlorée ( $\alpha$ ), c'est-à-dire les produits de substitution directe, traitées par le chlore au soleil, s'y combinent lentement et donnent divers composés d'addition parmi lesquels quelques-uns sont des corps magnifiques qui cristallisent avec la plus grande facilité. Il me paraît intéressant, du moins au point de vue que je cherche à atteindre par l'ensemble des recherches que j'ai entreprises sur les composés chlorés de la benzine et leurs dérivés, il me paraît intéressant de déterminer à quel genre d'isomères conduira le dédoublement de ces chlorures. Je ferai de mes recherches relatives à ce sujet, l'objet d'une communication spéciale.

XI. — Quelques conséquences me semblent pouvoir être tirées de ce qui précède.

D'une part, l'isomérisie des composés ( $\alpha$ ) formés par substitution, avec les composés ( $\beta$ ) formés par kénomérie, justifie la règle que je me suis posée, de préparer par une méthode unique et constante les corps dont je veux comparer les propriétés physiques. Si, en effet, on néglige cette précaution, si, autrement dit, on mélange entre elles les différentes causes d'isomérisie, on obtient des combinaisons dont on ne saurait établir nettement l'origine, ou qui ne peuvent être régulièrement comparées à d'autres, dont elles ne sont pas, à proprement parler, les analogues.

D'autre part, l'existence de deux benzines quintichlorées, établie par les expériences de M. Otto et par les miennes, est en opposition avec les manières de voir de M. Kékulé sur la constitution des substances aromatiques. « La théorie indique, dit M. Kékulé (1), qu'il ne peut exister qu'une modification de la benzine monochlorée et pentachlorée, mais plusieurs modifications isomériques (probablement trois) pour les benzines bi, tri et tétrachlorées. » D'ailleurs, l'existence de tous les composés d'addition de la benzine et des benzines chlorées, et

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. III, p. 101 (1865).

on vient de voir qu'il y en a un grand nombre, ne saurait s'expliquer dans la théorie de cet éminent chimiste. D'après son interprétation, on ne pourrait considérer les corps en question comme des substances aromatiques, puisque la benzine, étant un corps saturé, ne pourrait donner lieu à des composés par addition sans un changement de constitution moléculaire; c'est-à-dire que les chlorures de benzine et les chlorures de benzine chlorée seraient en dehors de la définition des substances aromatiques qui fait la base de la théorie. Il en serait de même des benzines chlorées elles-mêmes lorsqu'elles dérivent de ces chlorures réputés anormaux et qu'elles conservent quelque chose de la constitution moléculaire de ceux-ci, ainsi que cela paraît arriver pour les benzines chlorées ( $\beta$ ). En tout cas, les chlorures de benzine et les chlorures de benzine chlorée se trouvent en effet en dehors de la règle, et ceux des produits de leurs dédoublements que je regarde comme kénomères avec les benzines chlorées sembleraient dès lors correspondre à un équilibre moléculaire différent de celui de ce carbure; autrement dit encore, ce ne serait pas véritablement des benzines chlorées.

Mais cette conclusion elle-même ne me semble pas d'accord avec tous les faits connus. Par exemple, j'ai observé que les benzines monochlorée et bichlorée, dérivées des chlorures de benzine,  $C^{12}H^5Cl^2$  et  $C^{12}H^4Cl^4$ , paraissent identiques et non isomères avec les benzines monochlorée et bichlorée obtenues par substitution directe. J'ai cité plus haut (page 349) une observation du même genre, que j'ai faite pour la benzine trichlorée de Mitscherlich, dérivée du trichlorure de benzine,



Mais je ne veux pas développer aujourd'hui ce nouvel ordre de résultats sur lequel j'ai déjà réuni un grand nombre d'observations. J'y reviendrai bientôt avec détail.

Ce travail est fait au laboratoire de M. Berthelot.

**Sur l'action du brome sur quelques éthers,  
par MM. A. LADENBURG et H. WICHELHAUS.**

Les réactions déjà étudiées du brome sur les corps organiques, peuvent se diviser en deux groupes: dans les uns le brome se substitue à la place de l'hydrogène (ou du chlore), dans les autres il s'ajoute simplement à la molécule organique. La réaction qui fait le sujet de cette note n'appartient à aucun de ces deux groupes; elle décèle donc une nouvelle propriété du brome vis-à-vis de certains corps orga-

riques, qui consiste à enlever le radical alcoolique à de certains corps étherés, c'est-à-dire à des corps contenant le groupe  $\text{OC}^2\text{H}^5$ .

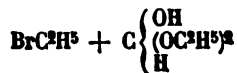
Nous sommes loin de prétendre que la réaction dont nous voulons parler soit tout à fait générale; nous avons, au contraire, constaté qu'elle n'est pas réalisable dans divers cas. Sans pouvoir dire dès maintenant quelles sont au juste les conditions dans lesquelles la réaction a lieu, nous croyons cependant qu'elle dépend de la place qu'occupe le groupe  $\text{OC}^2\text{H}^5$ .

Les trois combinaisons qui ne contiennent qu'un atome de carbone et plus d'une fois le groupe  $\text{OC}^2\text{H}^5$ : l'éther carbonique  $\text{CO}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ , l'éther formique tribasique (l'éther de Kay)  $\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^3$ , et l'éther orthocarbonique (l'éther de M. Basset), sont tous capables de perdre de l'éthyle par le traitement avec du brome. Nous avons étudié la réaction principalement pour le second de ces corps.

Si l'on mélange le brome goutte à goutte avec de l'éther formique tribasique, celui-ci s'échauffe sensiblement, la couleur du brome disparaît sans qu'il y ait formation de gaz. Quand on a ajouté un atome de brome pour une molécule de l'éther, le liquide cesse de se décolorer si l'on continue l'addition du brome, et par la distillation on peut se convaincre que l'éther employé est entièrement détruit. Après plusieurs fractionnements, on sépare le liquide en trois portions, dont la première bout entre 40 et 45°, la seconde entre 45 et 125°, et la troisième de 125 à 126°.

Le premier produit est du bromure d'éthyle; il contient tout le brome employé dans la réaction. Le corps bouillant à 126° est du carbonate d'éthyle; il donne, par l'ébullition avec la potasse alcoolique, du carbonate de potassium; il a en outre donné par la combustion 51,25 p. % C et 8,53H; la théorie exige 50,85C et 8,45H.

Pour comprendre la formation de l'éther carbonique, il faut admettre la formation d'acide bromhydrique; mais comme nous l'avons déjà dit, il n'y a pas dégagement de gaz dans la réaction. Il faut donc supposer que l'acide bromhydrique réagit lui-même sur l'éther formique. Les produits de cette réaction pourraient être



Le dernier corps, qui serait intermédiaire entre la méthylglycérine et son éther (l'éther de Kay), ne paraît pas être stable; il se décompose en alcool et éther formique proprement dit. Nous avons en effet constaté la présence d'éther formique dans le liquide bouillant entre 50

et 100°. Cette portion, ayant été soumise à l'ébullition avec de la potasse, a été distillée avec de l'acide sulfurique. On a obtenu de cette manière un liquide fortement acide, présentant tous les caractères de l'acide formique dilué; il réduisait le nitrate d'argent et les sels mercuriques. Nous croyons donc pouvoir formuler la réaction du brome sur l'éther de Kay par les deux équations :



Nous avons d'ailleurs vérifié ces équations en dosant d'un côté l'éther et le brome employé, et de l'autre le bromure d'éthyle et l'éther carbonique obtenus.

La première réaction consiste donc dans l'enlèvement d'un éthyle et d'un H de l'éther formique tribasique par le brome; le carbone du radical, dont une affinité est devenue libre, se sature en se combinant avec une atomie d'un atome d'oxygène, qui a été mise en liberté par l'enlèvement du radicale alcoolique. La réaction, envisagée de cette manière, permet donc peut-être de réaliser l'inverse des réactions de l'hydrogène naissant sur les corps qui contiennent du carbone lié par deux affinités à un atome d'oxygène.

L'éther orthocarbonique est attaqué par le brome à froid, en donnant naissance à du bromure d'éthyle et à de l'éther carbonique. Sur ce dernier, le brome réagit seulement à chaud; il se dégage de l'acide carbonique et il reste du bromure d'éthyle. Dans ces deux cas il se forme encore d'autres corps que nous n'avons pas étudiés jusqu'ici.

L'éther acétique n'est pas attaqué à froid par le brome; en chauffant le mélange dans des tubes scellés, il se forme des produits de substitution et du bromure d'éthyle (1). Les éthers oxalique et benzoïque ne sont pas attaqués par le brome, même à chaud. L'acide éthylglycolique, au contraire, donne du bromure d'éthyle en le chauffant avec du brome.

Nous nous proposons d'étudier plus à fond les réactions signalées ici et de donner prochainement les résultats de nos recherches.

Sur un oxychlorure de silicium, par MM. C. FRIEDEL  
et A. LADENBURG.

Dans une série de travaux antérieurs (2) nous avons étudié plusieurs composés du silicium dans lesquels la nature tétraatomique de cet élé-

(1) Voir Crafts, *Bulletin de la Soc. chim.*, 1863, p. 117.

(2) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 213, 322 et 472.

ment se manifeste de manière à le rapprocher du carbone. Nous avons ainsi décrit : l'anhydride mixte silico-acétique, le silicichloroforme, l'éther siliciformique tribasique, l'anhydride siliciformique, le mercaptan siliciméthylrique trichloré. Dans tous ces corps, le silicium tétratomique est saturé entièrement par de l'oxygène, du chlore, de l'hydrogène ou du soufre, et l'on peut dire, ainsi que nous avons cherché à l'exprimer par les noms que nous avons donnés, qu'ils font partie de la série méthylrique du silicium.

On ne connaît jusqu'ici aucun composé dans lequel le silicium soit en partie saturé par du silicium, de la manière dont le carbone, dans les hydrocarbures, est saturé par du carbone; toutefois l'existence du silicium-éthyle et des corps qui en dérivent (acétate et hydrate de silico-nonyle) (1) dans lesquels la saturation du silicium est faite par le carbone à la façon des hydrocarbures, permet de prévoir avec probabilité l'existence de pareils composés.

Nous nous occupons, depuis assez longtemps déjà, de chercher les moyens de produire des combinaisons de cet ordre et spécialement celles que l'on pourrait regarder comme formant la série éthylique du silicium. Mais quoique nous ayons recueilli des indices nets, qui nous permettent d'espérer un bon résultat, nous ne sommes pas encore parvenus à en isoler une à l'état de pureté.

Dans les expériences que nous avons faites, nous avons obtenu divers produits qui, sans appartenir à la série que nous avons en vue, nous semblent présenter assez d'intérêt par eux-mêmes. Nous allons décrire, dans ce mémoire, l'un de ces composés.

Ayant fait passer du chlorure de silicium dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, nous avons remarqué qu'il se formait un produit moins volatil que le chlorure. Nous avons répété l'expérience un grand nombre de fois, pour arriver à réunir une quantité suffisante de produit. Nous nous sommes toujours servis d'un appareil disposé comme il suit :

La fiole renfermant le chlorure de silicium, munie d'un thermomètre, communiquait directement avec le tube de porcelaine. Ce dernier était terminé par un long tube en verre se rendant dans un tube condenseur en Y, entouré d'eau froide, et laissant couler le liquide condensé dans une petite fiole. Le tube en porcelaine était placé dans un fourneau à réverbère et chauffé avec un feu de coke alimenté à l'aide d'un tirage d'un mètre environ. On distillait lentement le chlo-

(1) *Comptes rendus*, t. LXI, p. 794 (1865).

rure de silicium de la fiole ; à la fin de chaque opération on versait de nouveau le liquide condensé dans le vase distillatoire, et on opérait comme précédemment, en arrêtant la distillation lorsque le thermomètre montrait environ 70°. Le produit supérieur était alors mis de côté.

Ayant réuni environ une centaine de grammes de ce liquide, nous l'avons soumis à une série de distillations fractionnées, que nous avons répétée trois ou quatre fois. Nous l'avons séparé ainsi facilement en trois portions, dont l'une, la plus abondante, était du chlorure de silicium ; la deuxième, formant environ le tiers du produit brut, était recueillie entre 136 et 139°, et la dernière, bouillant à une température encore plus élevée, était en quantité beaucoup moindre. Cette portion n'a pu encore être étudiée suffisamment, et nous nous réservons de faire connaître plus tard les résultats que nous aurons obtenus dans son examen.

Le liquide bouillant entre 136,5 et 139° est limpide ; il fume à l'air comme le chlorure de silicium ; il est, comme ce dernier, décomposé par l'eau, et laisse déposer de la silice en dégageant de l'acide chlorhydrique.

L'analyse en a été faite en brisant, dans un flacon bouché à l'émeri et renfermant une certaine quantité d'eau, une ampoule pleine du liquide.

Quand la proportion d'eau est suffisante, presque toute la silice reste dissoute et il ne se produit qu'un léger louche ; en tous cas, la silice n'adhère pas au verre, et après que le vase a été bien agité à plusieurs reprises, on peut transvaser sans inconvénient dans une capsule de platine, saturer d'ammoniaque et évaporer au bain-marie. Le résidu, repris par l'eau et filtré, donne sur le filtre la silice mélangée avec le verre de l'ampoule, et dans la liqueur, le chlore qu'on précipite et dose comme d'ordinaire.

On a trouvé de la sorte :

I. Substance employée, 0<sup>gr</sup>,3075 ; silice, 0<sup>gr</sup>,1285 ; chlorure d'argent, 0<sup>gr</sup>,936.

II. Substance employée, 0<sup>gr</sup>,373 ; silice, 0<sup>gr</sup>,1542 ; chlorure d'argent, 1<sup>gr</sup>,1275.

Soit en centièmes :

|          | I.    | II.   | Théorie (Si <sup>2</sup> OCl <sup>4</sup> ). |
|----------|-------|-------|----------------------------------------------|
| Silicium | 19,80 | 19,29 | 19,64                                        |
| Chlore   | 75,32 | 74,78 | 74,73                                        |
| Oxygène  | "     | "     | 5,63                                         |



On voit que les nombres obtenus conduisent à la formule  $\text{Si}^2\text{OCl}^4$ , d'après laquelle le nouveau composé est un *oxychlorure de silicium*. Malgré l'accord des analyses avec les nombres exigés par la formule, on aurait pu rester dans le doute relativement à la présence de l'oxygène dans le composé en question ; mais deux réactions que nous indiquerons plus bas, lèvent toute incertitude à cet égard.

D'ailleurs la densité de vapeur, trouvée égale à 10,05, quand la théorie exige 9,86 pour la formule admise plus haut, confirme de son côté, dans les limites d'exactitude qu'on peut en attendre, la formule adoptée. Voici les données de l'expérience :

Poids du ballon, 57<sup>gr</sup>,490.

Ballon plein de vapeur, 59<sup>gr</sup>,590.

Température de la balance, 11°,5.

Hauteur barométrique, 761<sup>mm</sup>,4.

Température du bain, 205°.

Air restant, 12<sup>cc</sup>,75, mesurés à la température de 17° et sous la pression de 758<sup>mm</sup>,0.

Capacité du ballon, 359<sup>cc</sup>,5.

Ayant ainsi reconnu la nature du composé nouveau, nous avons cherché à nous rendre compte de son mode de formation et à trouver, si possible était, un procédé de préparation plus avantageux. En examinant le tube qui avait servi à le préparer, nous avons constaté qu'il avait été attaqué, et nous avons pensé que l'oxygène pouvait venir du feldspath de la couverture et que par suite il serait avantageux de remplir le tube de fragments de feldspath. Ayant fait une série d'opérations dans ces conditions-là, et en élevant la température jusqu'au voisinage de la fusion du feldspath, nous avons trouvé en effet, dans le tube, des gouttelettes fondues de chlorures alcalins. Le feldspath avait donc bien cédé une partie de son oxygène pour la formation de l'oxychlorure. Néanmoins la proportion obtenue dans cette expérience était à très-peu près égale à celle de l'expérience sans feldspath, c'est-à-dire que dans six ou huit heures de travail continu, on pouvait obtenir de 4 à 5 grammes d'oxychlorure pur.

Ayant remplacé le feldspath par du silicate de soude, nous avons obtenu encore moins d'oxychlorure, et la perte en chlorure de silicium a été considérable, sans doute en raison de l'alcalinité plus grande de la matière contenue dans le tube.

Nous nous sommes demandé si c'est le chlorure de silicium lui-même qui attaque le feldspath, ou si la petite quantité d'acide chlorhydrique qui accompagne toujours le chlorure, et qui se forme à la

faveur de la moindre trace d'humidité, ne pourrait pas agir en donnant de l'eau à la température élevée du tube et fournir, par cet intermédiaire, l'oxygène de l'oxychlorure en régénérant de l'acide chlorhydrique. Pour voir s'il en est ainsi, nous avons fait passer dans le tube le chlorure de silicium accompagné d'un courant lent d'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas obtenu plus de produit que dans une autre expérience où nous avons terminé l'appareil par un tube à chlorure de calcium et distillé le chlorure sur du sodium métallique. Il semble donc que l'acide chlorhydrique n'intervienne pas.

Nous avons, d'autre part, constaté qu'en mettant le chlorure de silicium en présence de très-petites quantités d'eau à la température ordinaire, en le mélangeant, par exemple, avec de l'éther tenant un peu d'eau en dissolution, on n'obtient que de la silice et de l'acide chlorhydrique.

En employant la litharge doucement chauffée, on n'obtient point non plus d'oxychlorure. Le chlorure de silicium s'absorbe avec énergie et même avec incandescence, et il se forme du silicate et du chlorure de plomb.

La réaction est analogue lorsqu'on chauffe en vase clos du bromure de silicium et de la litharge à 250° environ. Le liquide restant dans le tube était du bromure pur et ne renfermait pas trace d'un produit bouillant à une température supérieure.

Avec l'acide phosphorique anhydre, au rouge, on peut constater la formation de l'oxychlorure de phosphore, qui doit accompagner celle de l'oxychlorure de silicium. Mais nous n'avons pas poursuivi l'étude de cette réaction, qui ne peut pas donner de résultats avantageux, l'acide phosphorique se volatilisant dans le courant de chlorure de silicium et venant bientôt boucher les tubes, et d'un autre côté le mélange des deux oxychlorures devant donner lieu, pour leur séparation, à des fractionnements longs et pénibles.

Une dernière expérience nous a appris qu'il se forme une quantité notable d'oxychlorure de silicium en faisant passer dans le tube de porcelaine, chauffé au rouge blanc, de la vapeur de chlorure de silicium mélangée d'air. Le rendement a été presque le double de celui des opérations autrement conduites; mais il se présente cet inconvénient grave que le courant d'air, si lent qu'il soit, entraîne une grande quantité de chlorure de silicium, et fait perdre ainsi une proportion plus grande de ce précieux réactif.

La formation de l'oxychlorure est accompagnée de la mise en liberté d'une quantité très-notable de chlore, de sorte que l'on peut

à peine douter de l'action directe de l'oxygène sur le chlorure de silicium, et du remplacement de deux atomes de chlore appartenant chacun à une molécule de chlorure différente par un atome d'oxygène. Ce fait pourrait porter à croire que dans toutes les expériences qui ont fourni de l'oxychlorure, l'oxygène contenu dans les appareils et celui qui a pu s'introduire pendant les diverses manipulations, est intervenu dans la réaction. Rien ne s'oppose à cette hypothèse: toutefois une partie notable de l'oxygène de l'oxychlorure a été fournie par le feldspath, ainsi que le prouve la formation du chlorure alcalin. Ce dernier aurait alors été produit par l'action du chlore libre sur le feldspath, avec mise en liberté d'oxygène qui, à son tour, aurait agi sur le chlorure de silicium avec dégagement d'une nouvelle portion de chlore. Nous devons d'ailleurs ajouter, en faveur de cette dernière opinion, que nous avons toujours constaté la présence dans les produits d'une petite quantité de chlore, qui se dissout dans le chlorure de silicium condensé.

Il nous reste à parler maintenant de la constitution de l'oxychlorure de silicium et des preuves que deux réactions différentes nous ont données de la présence de l'oxygène dans ce corps.

En faisant réagir l'oxychlorure sur l'alcool absolu, et en opérant comme pour la préparation du silicate d'éthyle, nous avons vu se dégager en abondance de l'acide chlorhydrique; la liqueur restait limpide et se refroidissait notablement. Après addition de la quantité convenable d'alcool (six molécules pour une d'oxychlorure), on a d'abord chauffé doucement, puis on a distillé. Après trois ou quatre distillations fractionnées, la plus grande partie du produit a distillé entre 235 et 237° et s'est trouvée posséder la composition du *disilicate hexéthyle*, qui a été décrit dans un travail fait en commun par l'un de nous avec M. Crafts (1).

Voici les nombres trouvés dans les analyses :

I. Matière, 67,159; acide carbonique, 67,291; eau, 67,156.

II. Matière, 67,2625; silice, 67,002.

Ce dernier dosage a été fait en décomposant l'éther par l'ammoniaque alcoolique et calcinant le résidu dans un creuset.

Ces nombres donnent en centièmes :

|           | I.    | II.   | Théor. ( $\text{Si}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6$ ). |
|-----------|-------|-------|-------------------------------------------------------------------|
| Carbone   | 41,97 | "     | 42,10                                                             |
| Hydrogène | 9,16  | "     | 8,77                                                              |
| Silicium  | "     | 16,34 | 16,37                                                             |

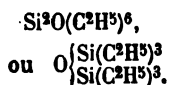
(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, t. v, p. 238 (1863).

Cet éther, qui se produit par l'action de l'alcool aqueux sur l'orthosilicate d'éthyle, a pour formule  $\text{Si}^2\text{O}(\text{C}^2\text{H}^5\text{O})^6$ , et sa constitution peut être indiquée par l'expression suivante en regard de laquelle nous placerons celle qui correspond à l'oxychlorure :



On voit que le premier dérive du second par substitution de six fois le groupe oxéthyle à six atomes de chlore. On voit aussi que les deux résidus  $\text{SiCl}^3$  du tétrachlorure de silicium, sont reliés entre eux par un atome d'oxygène, dont les deux atomicités achèvent de saturer le silicium.

Parmi les corps dans lesquels deux atomes de silicium sont ainsi réunis par un atome d'oxygène, on en connaît encore un qui semble se rattacher par sa constitution à l'oxychlorure de silicium : c'est l'oxyde de silicium-triéthyle, corps qui prend naissance dans la préparation du silicium-éthyle, et qui se forme aussi lorsqu'on traite par la potasse le produit de l'action du brome sur le silicium-éthyle ou le silicium éthyle bichloré. Ce composé, dont la formule est :



est distillable entre 232 et 235°, et soluble sans décomposition dans l'acide sulfurique, d'où l'eau le précipite de nouveau.

En chauffant en vase clos, pendant seize à dix-huit heures, à 180-200°, du zinc-éthyle et de l'oxychlorure (trois molécules pour une), nous avons obtenu un liquide ayant toutes les propriétés et la composition de l'oxyde de silicium-triéthyle. Dans une autre opération, faite plus en grand, ayant employé un excès de zinc-éthyle, nous avons constaté, après plusieurs distillations fractionnées, qu'il s'était formé, en même temps qu'une portion d'oxyde soluble dans l'acide sulfurique, une proportion plus considérable de silicium-éthyle, insoluble dans le même réactif et bouillant de 153 à 155°,5. Il paraît y avoir eu dans ce cas réduction de l'oxyde de silicium-triéthyle, ou plutôt de l'oxychlorure, et substitution de l'éthyle à l'oxygène. Nous disons réduction de l'oxychlorure ; en effet, l'oxyde fourni n'est pas attaqué par le zinc-éthyle : il faut sans doute, comme dans d'autres réactions analogues, que le groupement soit en voie de transformation.

Cette réaction rappelle celle par laquelle MM. Frankland et Duppa (1)

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxxvi, p. 109.

ont obtenu l'acide diéthoxalique, en réduisant l'oxalate d'éthyle par le zinc-éthyle.

Voici les résultats des analyses :

Oxyde de silicium-triéthyle. Matière, 0<sup>gr</sup>,212; acide carbonique, 0<sup>gr</sup>,459; eau, 6<sup>gr</sup>,236.

Soit en centièmes :

|           | Trouvé. | Théorie. |
|-----------|---------|----------|
| Carbone   | 59,03   | 58,54    |
| Hydrogène | 12,36   | 12,19    |

Silicium-éthyle. Matière, 0<sup>gr</sup>,208; acide carbonique, 0<sup>gr</sup>,506; eau, 0<sup>gr</sup>,262.

Soit en centièmes :

|           | Trouvé. | Théorie. |
|-----------|---------|----------|
| Carbone   | 66,37   | 66,66    |
| Hydrogène | 13,99   | 13,88    |

En terminant, il nous sera permis de faire remarquer l'analogie de constitution qui existe entre l'oxychlorure de silicium et l'oxyde de méthyle perchloré,



On pourrait donc, en poursuivant la nomenclature que nous avons déjà employée, désigner l'oxychlorure par le nom d'*éther siliciméthylé perchloré*, à moins qu'on ne préfère celui d'*oxyde de trichlorosilicium*.

Si d'un côté il importe d'appuyer sur les analogies qui rapprochent le silicium du carbone, il est nécessaire, de l'autre, de montrer que le caractère de ces deux corps, tout tétratomiques qu'ils sont, n'est pas le même. Pour l'un, le carbone, l'accumulation par saturation réciproque entre les atomes de même nature est la règle; l'accumulation par l'intermédiaire des atomes d'oxygène paraît être relativement l'exception. Il en est tout autrement du silicium; on s'en aperçoit par la difficulté que paraît présenter la production de corps renfermant plusieurs atomes de silicium se saturant réciproquement, et par la facilité avec laquelle se forment les polysilicates et spécialement les trois corps dont il vient d'être question, qui se sont trouvés dans des réactions bien différentes et qui tous appartiennent pourtant au même type disilicique en désignant ainsi le groupement :



dans lequel X représente des atomes, ou des groupes monatomiques oxygénés ou non.

## ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

## CHIMIE GÉNÉRALE.

**Considérations théoriques sur les solutions,**

par M. Léandre BOSSIG.

— Zurich 1868. —

L'auteur se propose de démontrer dans son mémoire que les solutions qu'on a souvent regardées comme des combinaisons en rapports variables, sont tout à fait différentes des combinaisons chimiques proprement dites. Il commence par attirer l'attention sur un point où, d'après lui, ces deux classes de corps diffèrent complètement. La force présidant aux solutions est augmentée par une élévation de température, tandis que l'affinité (l'attraction chimique) est diminuée par la même cause.

Après avoir donné les définitions connues des états solides, liquides et gazeux dans la langue de la théorie atomique et d'après les nouveaux points de vue ouverts par la théorie mécanique de la chaleur, l'auteur cherche à préciser celle de l'état liquide. Il suppose que dans les fluides, la force vive des molécules est plus grande que l'attraction moléculaire qu'exercent deux molécules voisines, mais plus petite que l'attraction résultante exercée par toutes les molécules sur l'une d'elles. Cette manière de voir explique la facilité avec laquelle la position relative de 2 molécules peut être changée sans que la cohésion soit entièrement détruite. Elle admet un mouvement continu des molécules non-seulement rotatoire, mais aussi translatoire.

Cette définition reste la même pour les solutions; les molécules ne sont pas toutes identiques entre elles, mais l'auteur admet encore que la force vive d'une molécule est plus grande que l'attraction de deux molécules voisines; quoique plus petite que l'attraction résultante. Le mouvement de translation explique la diffusion.

Cette définition n'est pas admissible pour la solution des gaz (absorption) dans lesquels la force vive est plus grande que l'attraction résultante. Dans ce cas, il faut tenir compte de la pression.

Si les molécules gazeuses n'exercent aucune attraction sensible sur celles du liquide, les premières par leur mouvement de translation

pénétreront pourtant dans le liquide; elles n'y sont retenues par aucune force, si ce n'est la pression du gaz même; elles ressortiront donc et l'équilibre sera établi dès qu'il y aura en chaque moment autant de molécules entrant que sortant. On comprend que dans ce cas le nombre des molécules dissoutes augmentera dans le même rapport que le nombre des molécules contenues dans un même volume, c'est-à-dire que la pression. La loi de Henry et de Dalton est donc juste pour les gaz qui n'exercent aucune attraction sur les liquides dans lesquels ils se dissolvent. Les différents gaz sont inégalement solubles, parce que leurs molécules sont différentes de grandeur et de forme; les unes peuvent plus facilement entrer dans les interstices moléculaires que les autres.

Pour les gaz exerçant une attraction sur le liquide, l'absorption se rapprochera d'autant plus des nombres donnés par la loi de Henry et de Dalton, que la température sera plus élevée, que la force vive sera plus grande par rapport à l'attraction. C'est ce que l'expérience a confirmé: les nombres trouvés pour  $\text{SO}_2$  s'accordent assez bien depuis  $50^\circ$ , ceux pour  $\text{AzH}_3$  vers  $100^\circ$  avec ceux indiqués par la loi de Henry.

Considérons maintenant deux liquides A et B placés l'un au-dessus de l'autre, et admettons que l'attraction des molécules A pour les molécules B soit plus grande que celle des molécules A et des molécules B entre elles; dans ce cas, les deux liquides peuvent se mélanger en toute proportion. — Si, au contraire, l'attraction de A sur B ne peut pas dépasser celle de A sur A et de B sur B, les liquides sont insolubles, mais seulement quand ils n'ont pas de mouvement, c'est-à-dire au zéro absolu. A toutes les autres températures, la force vive peut agir dans la direction A B, et il se peut qu'alors la somme de cette force et de l'attraction soit capable de séparer une molécule A des autres. A chaque température correspondra donc un certain nombre de molécules A dissoutes dans B et un certain nombre de molécules B dissoutes dans A.

La solution des corps solides peut être expliquée de la même manière que celle des liquides, seulement une solution en toute proportion ne se produit jamais dans ce cas. Si l'attraction entre les molécules du solide et du liquide est plus grande que celle exercée entre les molécules solides, la réunion des molécules liquide et solide serait un solide, la force vive étant plus petite que l'attraction entre les molécules solides — *a fortiori* donc que celle entre le liquide et le solide (combinaison moléculaire). — Dans les autres cas il correspondra à chaque température un point de saturation du liquide pour le solide, point

qui sera atteint dès que dans chaque moment il se dissoudra autant de molécules solides qu'il s'en séparera du liquide en se réunissant avec des molécules de même nature. On conçoit donc que cette solubilité augmentera avec la température, c'est-à-dire avec le mouvement moléculaire.

L'auteur, après avoir ainsi établi les principes d'après lesquels les solutions ont lieu, cherche à expliquer à l'aide de ces principes les phénomènes de changements de température observés. Il pose comme première règle que, dès qu'il y a solution en toutes proportions, il y a dégagement de chaleur; les forces du nouveau système étant plus grandes que celles de l'ancien, le nouveau contient moins d'énergie mécanique; il y a donc production de chaleur. Le contraire a lieu dans les solutions avec saturation, dans les solutions des corps solides par exemple.

L'auteur considère ensuite le point d'ébullition des solutions : Le point d'ébullition d'un liquide est la température où la force vive peut surmonter l'attraction résultante des molécules voisines (et la pression extérieure). Cette attraction étant plus grande, le point d'ébullition s'élèvera; c'est ce qu'on observe pour les solutions des sels, d'eau. L'auteur conclut que l'attraction exercée sur 1 molécule d'eau par les molécules d'eau et de sel voisines, est plus grande que celle de l'eau pure.

M. Dossios considère ensuite les phénomènes d'ébullition des deux liquides A et B solubles en toutes proportions, cas très-général et très-intéressant pour les chimistes. Il nomme  $a$  l'attraction exercée sur une molécule de A, par les molécules de A et par celle de B,  $b$  l'attraction exercée sur une molécule de B, et il suppose  $a$  plus grand que  $b$ .

En chauffant le mélange, les molécules de A passeront d'abord à l'état de vapeur, le liquide distillé contiendra donc une plus grande proportion du liquide A que du liquide B. Le rapport des deux corps sera changé dans le vase distillatoire, les molécules de A et de B seront de plus en plus entourées de molécules de B, et puisque, dans deux liquides solubles en toutes proportions, l'attraction des molécules non homogènes est plus grande que celle des molécules d'un même liquide (voir plus haut), A augmentera de plus en plus, pendant que B diminuera. En continuant la distillation, on prévoit deux cas différents :

1° A reste toujours plus petit que B. Dans ce cas, les deux liquides sont séparables par la distillation.

2° A devient égal à B. C'est alors que les deux liquides passent ensemble à une certaine température avec un point d'ébullition fixe et



une composition constante. L'auteur cite comme exemple l'acide chlorhydrique aqueux, qui, comme on sait, distille à  $110^{\circ}$ , et auquel correspond la composition  $\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Ce corps et beaucoup d'autres semblables ne doivent donc être regardés que comme des mélanges ; opinion qui a été prouvée expérimentalement par M. Roscoe, lequel fait voir que la composition et le point d'ébullition changent avec la pression.

En terminant, M. Dossios appuie de nouveau sur la différence qui existe entre la force présidant aux véritables combinaisons chimiques (affinité), force résidant dans les atomes, et la force qui produit les solutions. La dernière, étant une force moléculaire, est intimement liée à la première, mais ne doit pas être confondue avec elle ; dans un corps homogène, elle ne diffère pas de la cohésion proprement dite.

---

#### CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage du cuivre et du zinc dans les minerais,  
par M. Maurice GALETTI (1).

L'auteur indique dans cette note une modification à son procédé volumétrique de dosage par le ferrocyanure de potassium (2) applicable principalement au dosage du cuivre et du zinc en présence du fer, notamment dans les pyrites cuivreuses.

Après avoir attaqué par l'acide azotique et l'eau régale, l'auteur ajoute de l'ammoniaque en excès ; il étend alors la liqueur d'attaque, puis il ajoute de l'acide acétique jusqu'à acidification légère. Dans ces conditions, suivant l'auteur, il ne reste pas d'oxyde de cuivre adhérent à l'oxyde de fer, et, après avoir laissé déposer, on peut ajouter goutte à goutte le ferrocyanure de potassium titré dans la liqueur surnageante. Pour les minerais dont la teneur en cuivre n'excède pas 6 p.  $\%$ , il convient d'ajouter une quantité connue de cuivre que l'on fait dissoudre et que l'on ajoute à la liqueur. On la retranche ensuite du résultat final obtenu.

Lorsqu'on veut séparer l'oxyde de fer précipité et le recueillir, on filtre alors après le traitement par l'ammoniaque et l'acide acétique

(1) Communication de l'auteur.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. II, p. 83 (1884).

et un deuxième traitement par l'ammoniaque. Le lavage se fait avec une dissolution étendue et bouillante d'acétate d'ammoniaque acidulée d'acide acétique.

Pour des pyrites qui contiennent du zinc, du nickel et du cobalt, il faut préalablement séparer le cuivre que l'on veut déterminer, soit en le précipitant à l'état métallique par le zinc, soit en le précipitant à l'état de protosulfure par l'hyposulfite de soude; on procède ensuite à la dissolution du précipité que l'on dose par la liqueur titrée.

Quant au dosage du zinc dans les calamines, on attaque par l'acide chlorhydrique, on peroxyde le fer, s'il y a lieu, en ajoutant un peu de chlorate de potasse, on étend, on sature par l'ammoniaque, puis on achève en opérant comme s'il s'agissait du dosage du cuivre.

L'existence de composés de plomb dans les calamines n'introduit, suivant l'auteur, aucune cause d'erreur dans ce procédé (même lorsque la calamine contient 10 p.  $\frac{0}{0}$  de galène), attendu qu'en présence de l'acétate double ammoniacal acidulé, le plomb n'est pas précipité par le ferrocyanure de potassium.

**Sur le dosage du soufre dans les fontes, fers et aciers, et dans les minerais de fer, par M. V. EGGERTE,**

Professeur à l'École des Mines de Fahlun.

*Dosage du soufre à l'état de sulfate de baryte.* — Le principe de la méthode employée par l'auteur pour doser le soufre dans les fers et fontes consiste à traiter ces matières en limaille fine, sous le poids de 5 grammes environ, par une dissolution de chlorate de potasse bouillante à laquelle on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique à 1,12 de densité (16° Baumé).

Le carbone et une partie de la silice restent insolubles, ainsi qu'une matière brune floconneuse, sorte d'acide ulmique; on évapore à sec, on reprend par l'acide chlorhydrique moyennement concentré; on filtre et on lave; la liqueur filtrée est portée à l'ébullition et on y verse quelques centimètres cubes d'une liqueur titrée de chlorure de baryum (pouvant précipiter 0<sup>gr</sup>,1 de soufre à l'état de sulfate).

Le sulfate de baryte est recueilli, lavé, séché, calciné et pesé.

La même méthode est applicable au dosage du soufre à l'état de sulfure ou de sulfate dans un minerai de fer. Après le traitement par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on reprend par l'eau et l'acide chlorhydrique. Les matières insolubles peuvent consister en sulfates de plomb, de chaux, de baryte et de strontiane, en silice et gangue non décomposée.

Le sulfate de chaux est dissous dans l'eau acidulée et la liqueur précipitée par le chlorure de baryum.

Le sulfate de plomb est dissous par l'acétate d'ammoniaque, et la liqueur, acidulée ensuite d'acide acétique, est précipitée par le chlorure de baryum.

Il peut rester sur le filtre des sulfates de baryte et de strontiane. On fonde avec du carbonate de soude au creuset de platine; on dissout dans l'eau, on filtre et on lave.

La liqueur filtrée est évaporée à sec en présence de l'acide chlorhydrique; on sépare la silice par filtration après avoir repris par l'eau acidulée, puis on précipite par le chlorure de baryum.

*Dosage du soufre par une plaque d'argent.* — Cette méthode est expéditive, mais ne donne que des résultats approximatifs. Elle est fondée sur l'action de l'acide sulfurique à 1,23 de densité sur la limaille de fer ou de fonte qui dégage de l'acide sulfhydrique (on opère sur 0<sup>g</sup>,4). Une plaque d'argent, à 750 millièmes de fin et de dimensions déterminées, est suspendue au-dessus de l'acide au moyen d'un fil de platine. On juge de la quantité d'acide sulfhydrique produite, par la coloration que prend la plaque: l'orifice de la fiole est bouché presque hermétiquement.

Nous ne pouvons suivre l'auteur dans tous les détails qu'il donne; il distingue environ 12 nuances de colorations auxquelles correspondent, en opérant dans des conditions identiques d'ailleurs, des proportions de soufre comprises entre 1 dix-millième et 2 millièmes.

**Dosage de l'acide carbonique en combinaison dans les bicarbonates et dans les eaux naturelles à l'aide du protoazotate de mercure,**  
par M. A. BARTHÉLEMY (1).

Le protoazotate de mercure donne, dans une dissolution de bicarbonate alcalin ou alcalino-terreux, un précipité blanc d'abord, et qui vire au jaune orangé et même au vert absinthe. Le précipité est soluble dans un excès de réactif, dans les acides sulfurique ou azotique, dans les matières organiques, etc.

Le même protoazotate de mercure donne, avec les carbonates neutres, un précipité brun qui prend une couleur verte plus ou moins foncée lorsque le carbonate alcalin est mélangé de bicarbonate. Ce précipité brun est insoluble dans un excès de réactif.

Le protoazotate de mercure employé par l'auteur est le protoazotate

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> sér., t. XIII, p. 80 (1868).

de mercure acide ayant déposé, par le refroidissement, du protoazotate neutre que l'eau décompose.

Le protoazotate de mercure acide, versé dans une dissolution de bicarbonate alcalin ou alcalino-terreux, forme du carbonate de bioxyde qui se redissout dans un excès de réactif avec formation d'azotate de bioxyde.

Ces réactions ne se produisent pas avec une dissolution d'acide carbonique dans l'eau pure.

La quantité d'azotate acide qu'il faut verser pour obtenir le précipité, est proportionnelle : 1° à la quantité de carbonate, 2° au degré de concentration du réactif, 3° à la quantité d'acide carbonique contenue dans la dissolution.

L'auteur a déduit de ces faits une méthode volumétrique de dosage de l'acide carbonique combiné dans les carbonates contenus dans les eaux minérales et naturelles.

Il emploie l'azotate acide d'oxydure de mercure suffisamment étendu d'eau distillée, qui forme dans les eaux carbonatées naturelles un précipité couleur absinthe, qui va en augmentant de teinte, pour décroître ensuite et disparaître. Si les eaux contiennent de petites quantités de chlorures, l'eau reprend sa limpidité ou ne conserve qu'une légère teinte violette. Si les chlorures sont en quantités notables, on arrive néanmoins, avec précautions, à produire la coloration jaune, qui disparaît pour faire place au précipité nacré de protochlorure de mercure en suspension.

L'auteur adopte pour liqueur normale une dissolution contenant 0<sup>gr</sup>,5 de bicarbonate de potasse par litre, ou 0,241 d'acide carbonique. Il suffit alors de verser le protoazotate acide étendu, contenu dans la burette, dans des volumes égaux (100<sup>cc</sup>) de l'eau à essayer et de la liqueur normale, et de multiplier le rapport des deux nombres de divisions obtenus par 0,241, pour avoir la quantité d'acide carbonique.

M. Barthélemy a particulièrement examiné les eaux de Pau (Basses-Pyrénées) et des environs. Sa méthode lui a permis de suivre les variations de composition des cours d'eau à diverses distances de leur source, avec les saisons, les perturbations atmosphériques, etc.

---

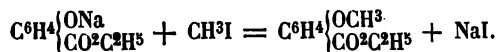
## CHIMIE ORGANIQUE.

Sur l'acide méthoxybenzoïque, par MM. GRAEBE  
et SCHULTZEN (1).

Pour préparer l'acide oxybenzoïque, le mieux est de procéder ainsi qu'il suit : on fait agir l'acide nitreux sur la solution aqueuse bouillante d'acide amidobenzoïque (1 partie d'acide sur 100 parties d'eau); on neutralise avec de la craie avant d'évaporer, afin d'éviter la volatilisation de l'acide avec la vapeur d'eau. On purifie par le noir animal et on précipite la solution concentrée par l'acide chlorhydrique.

*Oxybenzoate d'éthyle*  $C^6H^4 \begin{Bmatrix} OH \\ CO^2C^2H^5 \end{Bmatrix}$ . On fait passer de l'acide chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'acide et on précipite par l'eau. Ce corps, purifié par des cristallisations dans l'éther, se présente sous forme de tables dures, fusibles de 72 à 74° et volatiles à une température plus élevée. Il est à peine soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

*L'oxybenzoate d'éthyle et de sodium*  $C^6H^4 \begin{Bmatrix} ONa \\ CO^2C^2H^5 \end{Bmatrix}$  est obtenu sous forme de bouillie cristalline blanche, soluble dans l'eau et l'alcool, lorsqu'on ajoute de la lessivé de soude concentrée au composé précédent. La solution aqueuse, soumise à l'ébullition, fournit de l'oxybenzoate de sodium et de l'alcool; l'acide chlorhydrique régénère de l'éther oxybenzoïque. Chauffé à 140° en tube scellé avec de l'iodure de méthyle, il se forme de l'éther méthoxybenzoïque qui, bouilli avec de la potasse, se transforme en acide méthoxybenzoïque :



L'acide méthoxybenzoïque se prépare facilement lorsqu'on chauffe en vase clos, à 140°, 1 molécule d'acide oxybenzoïque, 2 molécules de potasse et 2 molécules d'iodure de méthyle, et qu'on décompose l'éther méthylé ainsi formé par la potasse caustique. La solution aqueuse abandonne de longues aiguilles cristallines incolores, ressemblant à l'acide anisique, plus solubles dans l'eau à chaud qu'à froid. Cet acide est soluble dans l'alcool et l'éther, fond à 95° centigr. et se sublime en aiguilles.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 350. [Nouv. sér., t. LXVI.]  
Juli 1867.

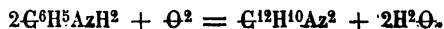
Les sels de potassium et d'ammonium sont solubles dans l'eau et cristallisent facilement.

Le sel de calcium  $(C^8H^7O^3)^2Ca + H^2O$  cristallise en aiguilles plus solubles à chaud qu'à froid.

Le sel d'argent  $C^8H^7AgO^3$  est un précipité blanc peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante. Pendant le refroidissement de la solution aqueuse, il cristallise en longues aiguilles brillantes.

**Sur la transformation de l'aniline en azobenzol,**  
par M. C. GLASER (1).

On ajoute à 15 grammes d'aniline pure de l'acide chlorhydrique en quantité insuffisante pour la dissoudre, puis un litre d'eau environ, et, en remuant sans cesse, 45 gr. de permanganate de potassium dissous dans un litre d'eau. La solution rouge de permanganate passe par le vert au rose et donne un précipité brun, le liquide s'échauffe; on filtre, on lave le dépôt avec de l'eau froide, on délaye avec un peu d'eau et on distille avec de la vapeur d'eau. L'azobenzol passe sous forme de gouttes huileuses rouges, qui se solidifient pendant le refroidissement. On peut encore laisser le dépôt se dessécher à l'air et extraire par l'alcool bouillant. La réaction est expliquée par la formule suivante :



Dans l'eau mère de la première cristallisation, il se forme parfois de longues aiguilles pâles isolées qui ont les caractères de l'azoxybenzol. On a remarqué, en soumettant à la distillation la masse primitive, la production de petites feuilles carrées possédant les propriétés de l'hydrazobenzol (2).

**Note sur l'acide amidovalérique,**  
par M. E. de GORUP-BESANEZ (3).

La comparaison de la butalanine extraite de la rate et du pancréas du bœuf avec l'acide amidovalérique obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'acide bromovalérique a conduit l'auteur à admettre l'i-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 364. [Nouv. sér., t. LXVI.] Juin 1867.

(2) M. Alexeyeff (*Zeitschrift für Chemie*, 1867, p. 34) a constaté également la transformation de l'aniline en azobenzol au moyen du permanganate; mais il doute de la production simultanée d'azoxybenzol et d'hydrazobenzol.

(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 374. [Nouv. sér., t. LXVI.] Juin 1867.

dentité de ces deux corps et à regarder les différences signalées jusqu'à ce jour comme tenant seulement à la très-petite quantité de butalanine sur laquelle on expérimentait.

Sur l'acide hypogéique, par M. H. SCHROEDER (1).

Lorsqu'on fait chauffer pendant deux à trois heures de l'huile d'arachide avec une lessive de soude faible, il se forme un savon blanc sans odeur, on sépare les acides au moyen d'acide chlorhydrique et on fait dissoudre dans l'alcool bouillant. Pendant le refroidissement, il se dépose des feuilles cristallines d'acide arachique qu'on sépare par filtration. La liqueur filtrée, évaporée dans une atmosphère d'hydrogène, abandonne une masse demi-solide qui, après avoir été comprimée entre du papier, est dissoute dans l'alcool bouillant; ce traitement est répété jusqu'à ce que, par le refroidissement, il ne se dépose plus de cristaux. La solution alcoolique, évaporée dans un courant d'hydrogène, fournit de l'acide hypogéique pur.

*Bibromure d'acide hypogéique*  $C^{16}H^{30}Br^2O^2$ . — Pour préparer ce composé, on verse goutte à goutte du brome dans de l'acide hypogéique refroidi dans de la glace, on ajoute la quantité de lessive de potasse exactement nécessaire pour dissoudre l'acide, on reprend par l'alcool, on étend d'eau et on filtre. On décompose le sel de potasse par l'acide chlorhydrique, on lave à l'eau et on dessèche dans le vide. Cet acide est une matière jaunâtre ou brunâtre, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Point de fusion,  $29^{\circ}$ .

Soumis à l'action d'une solution alcoolique de potasse, le bibromure fournit un sel qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne une huile épaisse. Celle-ci, après quelque temps, se transforme en masse solide d'un brun foncé. Point de fusion,  $19-32^{\circ}$ . C'est l'acide hypogéique monobromé, formé selon l'équation suivante :

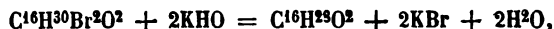


Cet acide, qui n'est pas pur parce que le deuxième atome de brome est aussi attaqué, est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

*Bromure d'acide hypogéique monobromé*  $C^{16}H^{29}BrO^2$ . — L'acide hypogéique monobromé se combine au brome en fournissant une matière solide non cristallisable, d'un blanc jaunâtre, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Point de fusion,  $39^{\circ}$ .

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 22. [Nouv. sér., t. LXVII] Juillet 1867.

*Action de la potasse alcoolique sur le bromure d'acide hypogéique.* — Cette action, à 180°, détermine l'élimination de 2BrH,



et il se produit l'*acide palmitolique*  $\text{C}^{16}\text{H}^{28}\text{O}^2$ , qui, purifié, se présente sous forme de fines aiguilles satinées, blanches, fusibles à 42°, et se prenant par le refroidissement en une masse d'une cristallisation confuse. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide palmitolique est l'homologue inférieur de l'acide stéarolique; il se combine à 2 molécules de brome pour former le bibromure d'acide palmitolique  $\text{C}^{16}\text{H}^{28}\text{Br}^2\text{O}^2$ , et à 4 molécules de brome en produisant le tétrabromure  $\text{C}^{16}\text{H}^{28}\text{Br}^4\text{O}^2$ ; dans ce dernier cas, la réaction est accompagnée d'un dégagement de BrH et de la production d'un corps non cristallisé. Le tétrabromure constitue des feuilles cristallines d'un jaune clair.

L'acide palmitolique est monobasique. Les sels de potassium et de sodium ne cristallisent pas. Le sel d'ammonium est soluble dans l'eau et, par une évaporation lente, il se dépose de petits cristaux indistincts, qui, à l'air, perdent de l'ammoniaque.

Le sel d'argent s'obtient lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'acide avec un excès d'azotate d'argent et qu'on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque, tant qu'il se forme un précipité. C'est une poudre blanche amorphe, insoluble dans l'alcool et l'éther froids, noircissant rapidement à la lumière; l'alcool bouillant lui enlève une partie de son acide.

Le sel de baryte est une masse cristalline granuleuse d'un blanc d'argent éclatant, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther froids, soluble dans l'alcool absolu bouillant.

Le sel de cuivre est un précipité amorphe bleu-vert.

*Acide palmitolique monobromé*,  $\text{C}^{16}\text{H}^{27}\text{BrO}^2$ . — La potasse alcoolique bouillante décompose le bibromure de l'acide hypogéique monobromé :

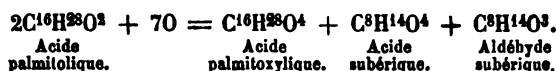


Cet acide est une matière d'un brun foncé, plus dense que l'eau, fusible à 31°, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

*Action de l'acide azotique fumant sur l'acide palmitolique.* — La réaction est très-vive; il se produit une grande quantité de vapeurs nitreuses, et trois corps, dont la quantité relative varie avec la température à la-



quelle a lieu le phénomène, prennent naissance. L'équation suivante en rend compte :



On épuise la masse obtenue par l'eau bouillante; pendant le refroidissement, il se dépose une matière jaunâtre; on filtre et on lave avec de l'eau froide. La solution aqueuse fournit, par l'évaporation, de petits cristaux blancs d'*acide subérique*. L'auteur a trouvé que leur point de fusion est 129°, contrairement à M. Arppe, qui indique 140°.

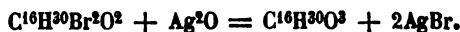
La masse insoluble dans l'eau est dissoute dans l'alcool bouillant et refroidie ensuite; il se forme deux couches : la supérieure est jaune clair; l'inférieure, jaune foncé et huileuse; celle-ci renferme l'*aldéhyde subérique*.

Convenablement purifiées, elle se présente sous la forme d'une huile limpide jaune clair, d'une odeur faible non désagréable, soluble dans l'éther; chauffée sur la lame de platine, elle brunit et laisse un charbon difficile à brûler; elle bout à 20°, mais en s'altérant. Exposée à l'action des substances oxydantes, elle fournit de l'acide subérique; le brome, par exemple, opère cette transformation.

La solution alcoolique évaporée à la température ordinaire fournit de petites paillettes jaunâtres qui sont de l'acide palmitoxylique. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Point de fusion, 67°.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, granuleux, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther, qui peut être chauffé jusqu'à 150° sans se décomposer. A la lumière, il se colore peu à peu en violet foncé, et le frottement le rend électrique.

Par l'action de l'oxyde d'argent récemment précipité sur le bromure d'acide hypogéique à 500°, il se forme de l'*acide oxyhypogéique*  $\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{O}^3$ , qui constitue une masse blanche fusible à 34°; mais cet acide n'est jamais pur, car il est associé à de l'acide dioxypalmitique. L'acide oxyhypogéique prend naissance en vertu de l'équation suivante :



Bouilli avec des alcalis, l'acide oxyhypogéique s'associe les éléments de l'eau en formant l'*acide dioxypalmitique* :



L'oxyde d'argent agit comme un alcali; c'est pour cela aussi qu'il se

forme de l'acide dioxypalmitique dans l'action de l'oxyde d'argent sur le dibromure.

Cet acide cristallise en petites feuilles cristallines d'un blanc éclatant, fusibles à 115°, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le sel de baryum constitue un précipité blanc, peu soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble à froid. Après l'évaporation de l'alcool, ce sel reste sous forme de grains blancs ne renfermant pas d'eau de cristallisation.

L'auteur recommande le procédé suivant pour la préparation de l'acide gaidique  $C^{16}H^{30}O^2$ ; on chauffe doucement de l'acide hypogéique avec de l'acide azotique ordinaire; à l'apparition de vapeurs nitreuses, on refroidit; on fait fondre plusieurs fois avec de l'eau chaude pour enlever toute trace d'acide azotique; on dissout dans l'alcool, on fait cristalliser et on purifie. Il se forme en même temps une huile non azotée qui est sans doute identique à celle obtenue par l'action de l'acide azoteux sur l'acide hypogéique. Ce corps absorbe du brome. L'acide gaidique fond à 39°, est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et absorbe deux atomes de brome en fournissant un corps cristallisé qui, chauffé avec de la potasse alcoolique, se transforme en acide palmitique.

Le gaïdate de sodium cristallise de l'alcool en petites feuilles blanches qui ne renferment pas d'eau de cristallisation, sont solubles dans l'alcool et dans l'eau et insolubles dans l'éther.

**Sur les sels de l'acide oxyphénylsulfurique,  
par M. E. MENZNER (1).**

L'auteur décrit les sels de l'acide oxyphénylsulfurique, qui sont peu connus encore. Pour préparer l'acide, on mélange équivalents égaux de phénol et d'hydrate d'acide sulfurique qu'on chauffe au bain-marie à 100° et qu'on étend de beaucoup d'eau après 24 heures. On neutralise avec du carbonate de plomb, on sépare le sulfate de plomb par filtration; la liqueur est traitée par l'hydrogène sulfuré, puis filtrée; la solution obtenue est concentrée d'abord au bain-marie, ensuite avec de l'acide sulfurique. On obtient ainsi une masse cristalline acide, rougeâtre, déliquescence.

Les sels préparés en neutralisant l'acide par les bases ou les carbonates correspondants sont en général solubles dans l'eau, cristallisent facilement et renferment tous, sauf le sel d'ammoniaque, de l'eau de

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 175. (Nouv. sér., t. LXXII.) Août 1867.

cristallisation que la plupart perdent à 140°. Les sels de plomb et de cuivre ne perdent leur eau de cristallisation qu'en se décomposant.

*Oxyphénylsulfate de potasse*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{KO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6 + \text{HO}$ . Aiguilles cristallines blanches brillantes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

*Oxyphénylsulfate de soude*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{NaO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6 + 4\text{HO}$ . Prismes rhombiques incolores, solubles dans l'alcool.

*Oxyphénylsulfate d'ammoniaque*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{H}^4\text{AzO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6$ . Aiguilles blanches, brillantes, très-solubles dans l'eau et l'alcool, indécomposables à 140°.

*Oxyphénylsulfate de baryte*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{BaO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6 + 3\text{HO}$ . Très-petites aiguilles cristallines agglomérées, moins solubles dans l'eau que les sels précédents, peu solubles dans l'alcool à 80 p. % bouillant, insolubles dans l'alcool absolu; perd son eau de cristallisation à 150°.

*Oxyphénylsulfate de chaux*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{CaO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6 + 6\text{HO}$ . Petites feuilles cristallines transparentes, peu solubles dans l'eau et l'alcool bouillant; ne perd qu'imparfaitement son eau de cristallisation à 140°.

*Oxyphénylsulfate de magnésie*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{MgO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6 + 7\text{HO}$ . Prismes rhombiques incolores, solubles dans l'eau et l'alcool; perd son eau de cristallisation à 125°.

*Oxyphénylsulfate d'oxydure de manganèse*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{MnO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6 + 7\text{HO}$ . Prismes d'un rouge pâle, solubles dans l'eau et l'alcool; perd son eau de cristallisation à 130°.

*Oxyphénylsulfate de zinc*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{ZnO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6 + 7\text{HO}$ . Prismes rhombiques incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool; perd son eau de cristallisation à 125°.

*Oxyphénylsulfate de plomb*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{PbO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6 + 5\text{HO}$ . Aiguilles cristallines d'un blanc satiné, solubles dans l'eau et dans l'alcool; perd 3HO à 130°. Chauffé au delà, il se décompose.

*Oxyphénylsulfate de cuivre*  $\begin{matrix} \text{C}^{12}\text{H}^5\text{O} \\ \text{CuO} \end{matrix} \text{S}^2\text{O}^6 + 6\text{HO}$ . Prismes rhombiques verts, solubles dans l'eau et l'alcool, perd 5HO à 135°; chauffé au delà, il se décompose.

La grande stabilité des oxyphénylsulfates et principalement de l'acide oxyphénylsulfurique qui, en solution aqueuse, supportent une ébullition prolongée sans se décomposer, rapprochée de l'instabilité prononcée

des amides éthérosulfuriques nouveaux et de leurs sels, appuie l'opinion que l'acide oxyphénylsulfurique est autrement constitué.

Peut-être l'acide oxyphénylsulfurique a-t-il une constitution analogue à celle de l'acide iséthionique, et est-il de l'acide sulfurique qui, à la place d'un atome d'oxygène, extra-radical, contient de l'oxyphényle.

**Sur quelques dérivés de l'acide phénique,**  
par M. GLUTZ (1).

*Acide chlorophénylsulfurique.* Le chlorure de phényle chauffé au bain-marie pendant trois à quatre heures avec un excès d'acide sulfurique concentré se dissout peu à peu; après refroidissement on ajoute beaucoup d'eau, on neutralise par du carbonate de plomb et on précipite dans la liqueur filtrée le plomb par l'hydrogène sulfuré; en évaporant, on obtient l'acide chlorophénylsulfurique sous forme de sirop jaunâtre. Dans une atmosphère desséchée il cristallise en prismes qui attirent l'humidité et se colorent en rose pâle. Cet acide est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau, insoluble dans l'éther; il est fusible par l'action de la chaleur et se décompose à une température plus élevée en dégageant des vapeurs étouffantes.

L'hydrogène naissant produit par l'amalgame de sodium transforme l'acide chlorophénylsulfurique en acide phénylsulfurique identique avec celui qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur la benzine. L'hydrogène naissant produit par le zinc et l'acide sulfurique, ainsi que la potasse bouillante, n'ont pas d'action; un mélange de chromate de potasse et d'acide sulfurique ne produit d'oxydation qu'en solution très-concentrée; il se dégage de l'acide carbonique et du chlore.

Le chlorophénylsulfate de plomb, traité par l'acide azotique d'une densité de 1,5, se transforme en majeure partie en nitrochlorophénate; une portion se décompose en sulfate de plomb et en nitrochlorure de phényle  $C^{12}H^4ClAzO^4$ , identique avec celui obtenu par l'action de l'acide azotique sur le chlorure de phényle.

Les chlorophénylsulfates sont très-stables, supportent une haute température sans se décomposer et sont tous solubles dans l'eau; les sels alcaloïdes sont assez solubles dans l'alcool absolu.

*Chlorophénylsulfate de soude*  $(C^{12}H^4Cl)(S^2O^4)O, NaO + 2HO$ . Cristaux

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. cxliii, p. 181. [Nouv. sér., t. lxxvii.] Août 1867.

transparents ressemblant à des cubes, perdent de l'eau et deviennent blancs au-dessus de l'acide sulfurique. A 100° toute l'eau de cristallisation est chassée.

*Chlorophénylsulfate de baryte*  $(C^{12}H^4Cl)(S^2O^4)O, BaO + 2HO$ . Paillettes cristallines nacrées.

*Chlorophénylsulfate de plomb*  $(C^{12}H^4Cl)(S^2O^4)O, PbO + 2HO$ . Ce sel cristallise d'une solution aqueuse au-dessus d'acide sulfurique en grandes masses feuilletées perdant à 100° toute l'eau de cristallisation. Soumis à la distillation sèche, il donne de l'acide sulfureux et de petites quantités de phénol, et une substance ayant l'odeur du chlorure de phényle.

*Chlorophénylsulfate de cuivre*  $(C^{12}H^4Cl)(S^2O^4)O, CuO + 5HO$ . La solution aqueuse a une couleur vert jaunâtre. Petites aiguilles cristallines d'un vert blanchâtre.

*Chlorophénylsulfate d'argent*  $(C^{12}H^4Cl)(S^2O^4)O, AgO$ . Petites écailles cristallines nacrées d'un gris blanc, se colorant lentement en noir à la lumière.

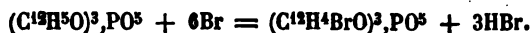
On obtient le *phosphate d'oxyde de phényle*  $(C^{12}H^5O)^2PO^5$  dans la préparation du chlorure de phényle; après avoir chauffé à 250° on agite le résidu avec de la soude étendue, puis avec de l'eau; enfin on extrait par l'éther, qui abandonne le phosphate sous forme d'une agglomération de petites aiguilles cristallines transparentes, fusibles vers 100°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique concentré bouillant; ce dernier dissolvant l'abandonne pendant le refroidissement à l'état de longues aiguilles satinées.

Les bases énergiques le décomposent en acide dioxyphénylphosphorique



L'acide dioxyphénylsulfurique est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; son sel de baryte cristallise mal; son sel d'argent se présente sous forme d'aiguilles cristallines satinées, enchevêtrées, indécomposables à la lumière.

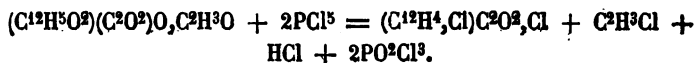
Lorsqu'on chauffe 10 grammes de phosphate d'oxyde de phényle avec 15 grammes de brome en tube scellé à 180° pendant quelques heures, le brome se substitue à une partie de l'hydrogène en vertu de l'équation :



Convenablement purifié, ce composé constitue de petites écailles cristallines blanches nacrées.

**Préparation de l'acide salylique chloré, par M. GLUTZ (1).**

Le salicylate de méthyle, convenablement traité par le perchlorure de phosphore, se décompose ainsi qu'il suit :



Pour obtenir beaucoup de chlorure de salyle chloré, on opère de la manière suivante :

On ajoute petit à petit 2 équivalents de perchlorure de phosphore à de l'huile de *gaultheria* refroidie; la réaction, vive d'abord, se modère et continue doucement pendant qu'on chauffe au bain-marie. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a diminué, on met en communication avec un réfrigérant ascendant et on chauffe. On soumet ensuite à la distillation; ce qui passe au-dessous de 240° renferme autant de chlorure de salyle chloré que de chlorure de salyle; vers 300°, il passe de petites portions de trichlorure de chlorosalyle.

On verse ce qui a passé au-dessus de 220°, peu à peu, dans une grande masse d'eau; il se dégage de l'acide chlorhydrique, et tout se dissout à l'exception du trichlorure de chlorosalyle qui se précipite sous forme d'une huile brune lourde.

Par le refroidissement, le liquide se prend en une masse cristalline blanche au-dessous de laquelle se trouve une pâte brune qui est un mélange d'acide chlorosalylrique et de l'huile précédente. En fondant la masse et en faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau, on peut en extraire des quantités considérables d'acide chlorosalylrique. On le sépare difficilement de l'acide salicylique par la cristallisation, parce que les solubilités des deux acides ne diffèrent pas beaucoup. L'acide chlorosalylrique exige 884 parties d'eau à 0° et l'acide salicylique 1087 pour se dissoudre.

Le chlorosalylate d'éthyle, qu'on prépare facilement au moyen du procédé d'éthérification par l'acide chlorhydrique, est un liquide huileux, très-réfringent, d'une odeur agréable, bouillant à 243°.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 194. [Nouv. sér., t. LXVII.] Août 1867.

**Action des métaux alcalins sur le coton-poudre,**  
par **M. L. SCOTT** (1).

Le coton-poudre fait subitement explosion au contact du sodium et du potassium, lors même qu'il est complètement sec et qu'on évite tout frottement. Les amalgames de ces métaux ne produisent pas l'inflammation du coton-poudre.

De tous les autres métaux, l'arsenic seul exerce une action analogue, mais seulement lorsqu'il est pulvérisé et qu'on exerce un choc sur le mélange.

**Sur l'æsculus hippocastanum (L.), par M. ROCHLEDER** (2).

L'auteur pose les deux séries parallèles suivantes :

|                   |             |                       |                   |
|-------------------|-------------|-----------------------|-------------------|
| Glycol            | $C^4H^6O^4$ | Esciglycol            | $C^{14}H^{10}O^4$ |
| Glycolal          | $C^4H^4O^4$ | Esciglycolal          | $C^{14}H^8O^4$    |
| Acide glycolique  | $C^4H^4O^6$ | Acide esciglycolique  | $C^{14}H^8O^6$    |
| Glyoxal           | $C^4H^2O^4$ | Esciglyoxal           | $C^{14}H^6O^4$    |
| Acide glyoxalique | $C^4H^2O^6$ | Acide esciglyoxalique | $C^{14}H^6O^6$    |
| Acide oxalique    | $C^4H^2O^8$ | Acide escioxalique    | $C^{14}H^6O^8$    |

Les semences d'*æsculus hippocastanum* renferment de l'escigénine,  
 $C^{24}H^{20}O^4$

(c'est la formule assignée maintenant par l'auteur à ce composé), homologue de l'esciglycol; l'esciglyoxal y est contenu sous forme d'esculéline  $C^{18}H^{16}O^8$ , par suite du remplacement de  $H^2$  par deux radicaux formyles; l'acide esciglyoxalique, combiné à la phloroglucine, constitue le tannin du marronnier.

L'acide esciglycolique a été obtenu, par M. Hlasiwetz, par l'action de l'amalgame de sodium sur la quercétine. L'acide escioxalique se forme par l'action de la potasse sur l'esculéline, ainsi que l'escorcine,



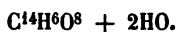
qui est l'esciglycolal diformylique. L'escigénine est contenue sous trois états différents dans les cotylédons des graines : à l'état d'acide aescinique, d'argirescine et d'aphrodescine.

La potasse concentrée décompose l'esculéline en acide formique, oxalique et escioxalique, isomère de l'acide protocatélique.

(1) Report of the British Association, 1865. — Journal für praktische Chemie, t. CI, p. 447.

(2) Sitzungsberichte der Akademie zu Wien, t. LV. — Zeitschrift für Chemie, nouv. sér., t. III, p. 528.

La dissolution de l'esculétine a lieu avec une coloration rouge, qui passe au jaune et au vert foncé dans les parties qui ont le contact de l'air; en versant le tout dans de l'acide sulfurique étendu, il se sépare une résine noire due à l'action de l'air; après l'évaporation de la solution, on peut extraire l'acide escioxalique du résidu par un mélange d'alcool et d'éther. On peut, dans cette préparation, remplacer la potasse par la baryte, et si l'on a soin d'opérer dans une atmosphère d'hydrogène qu'on remplace finalement par de l'acide carbonique pour précipiter l'excès de baryte, on obtient, après avoir décomposé les sels de baryte par l'acide sulfurique, l'acide escioxalique en cristaux microscopiques incolores,

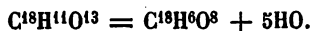


Cet acide se reconnaît aux caractères suivants; sa solution n'est pas modifiée par le sulfate ferreux; additionnée ensuite de carbonate de soude, la liqueur devient bleu foncé; le chlorure ferrique la colore en rouge-brun et cette coloration devient violette par l'addition de soude.

L'auteur a fait connaître antérieurement l'action du bisulfite de soude sur l'esculétine, action qui donne naissance à une combinaison



d'où l'on ne peut plus retirer l'esculétine; l'auteur suppose qu'elle a éprouvé une modification isomérique; il nomme cette modification paraesculétine. C'est un corps de la nature d'une aldéhyde, peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'eau et cristallisant confusément dans le vide. On ne peut lui faire perdre toute son eau qu'à une température élevée; il renferme



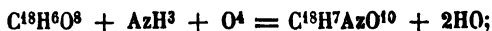
Exposée dans une atmosphère d'ammoniaque, la paraesculétine se colore immédiatement en rouge, puis en violet, et finit par produire un liquide bleu d'azur qui perd l'excès d'ammoniaque en présence d'acide sulfurique, pour redevenir rouge. Ce composé ammoniacal fournit un sel de plomb rouge cuivré qui renferme



et qui perd de l'eau à 100°; la substance bleue renferme donc



elle paraît se former suivant l'équation :





à cause de son analogie avec l'orcéine, l'auteur la nomme *escorcéine*.

L'esculéteine se combine à l'hydrogène naissant; l'amalgame de sodium donne une liqueur qui se colore en rouge à l'air, mais l'acide sulfurique empêche cette coloration. Si l'on opère cette fixation d'hydrogène dans une solution acidulée d'acide sulfurique, on obtient une substance amorphe qui peut être extraite par l'éther, dont la solution aqueuse donne avec l'azotate de plomb un précipité jaune, rougissant à l'air, ainsi que la solution qui précipite en blanc par le sous-acétate de plomb. Le précipité produit par l'acétate de plomb renferme un acide isomère avec l'acide caféique de M. Hlasiwetz,  $C^{18}H^{18}O^8$ , soluble dans les alcalis avec une coloration verte qui, à l'air, ne tarde pas à passer au rouge.

L'esculéteine a donc fixé  $H^2$ , en donnant un corps qu'on peut comparer à de l'orcine dont 2H seraient remplacés par  $2(C^2O^2H)$ ; l'auteur le nomme *escorcine*; exposé humide à l'action du gaz ammoniac, il se transforme rapidement en aescorcéine.

L'esculéteine réduit l'oxyde pur de plomb, le bioxyde de manganèse, l'oxyde de mercure, les solutions alcalines de cuivre. Elle est attaquée énergiquement par l'acide chromique et par l'acide azotique; on obtient ainsi des corps amorphes difficiles à séparer.

En employant l'azotate d'argent pour oxyder l'esculéteine, l'auteur a obtenu une combinaison résineuse brune, et un composé isomère de l'esculéteine, difficilement cristallisable.

**Sur l'escigénine et quelques corps voisins, la calneine et la quinovine, par M. F. ROCHLEDER (1).**

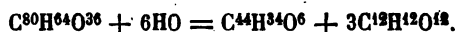
1. On rencontre parfois dans la semence du marron d'Inde, au lieu de l'argyrescine  $C^{34}H^{42}O^{24}$  qui s'y forme habituellement, un autre principe qui en diffère par  $C^2H^2$  au moins; si on le traite d'abord par la potasse, puis par de l'acide chlorhydrique, en solution alcoolique, il fournit non de l'escigénine, mais un alcool diatomique  $C^{22}H^{18}O^4$ .

2. La *quinovine* n'est que difficilement attaquée par les acides étendus. M. Hlasiwetz l'a décomposée par l'acide chlorhydrique, en solution alcoolique, en un corps analogue à la mannite, et en acide quinovatique. L'amalgame de sodium produit ce dédoublement avec une grande facilité. Si l'on ajoute des fragments d'amalgame à une solution de quinovine dans l'alcool faible, elle se colore rapidement et il s'en sépare

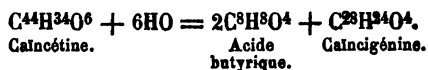
(1) *Sitzungsber. der Akademie zu Wien*, t. LVI (1867). — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 537.

des flocons résineux ; si l'on décante après 12 heures et qu'on évapore la liqueur au bain-marie, on obtient une masse cristalline qui, essorée sur une brique poreuse, est tout à fait incolore ; c'est un sel de soude qui renferme  $C^{48}H^{37}NaO^8$ .

3. L'auteur modifie la formule  $C^{120}H^{91}O^{53}$  de l'acide caïnique en l'écrivant  $C^{80}H^{64}O^{36}$  ; par une dessiccation prolongée, il perd encore un équivalent d'eau. L'acide chlorhydrique en solution alcoolique double la caïnène en sucre et caïncétine à laquelle l'auteur avait d'abord assigné la formule  $C^{60}H^{46}O^8$ , mais qu'il vaut mieux écrire  $C^{44}H^{34}O^6$  ; elle résulte du dédoublement :

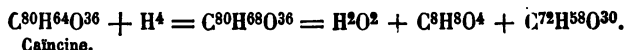


Les combinaisons de caïncétine avec la potasse et la baryte  $C^{60}H^{46}O^8, KO$  et  $C^{60}H^{46}O^8, BaO$  ne sont que des mélanges. La caïncétine ne paraît pas former de sels ; traitée par la potasse en fusion, elle se transforme en butyrate de potasse et caïncigénine  $C^{28}H^{24}O^4$  :



La caïncigénine ressemble beaucoup à l'escigénine  $C^{24}H^{20}O^4$ , dont elle est un homologue. On ne peut pas envisager la caïncétine comme du butyrate de caïncigénine, car il manque  $H^2O^2$ .

L'amalgame de sodium attaque la caïnène dissoute dans l'alcool aqueux ; la solution, filtrée après 24 heures et additionnée d'acide sulfurique étendu, donne un précipité cristallin qui, lavé et séché, forme une masse blanche, d'un éclat soyeux :



Cette combinaison, dissoute dans l'alcool et chauffée au bain-marie pendant 6 heures avec de l'acide chlorhydrique concentré, se transforme en une masse brune, gélatineuse et transparente ; celle-ci, lavée à l'eau, se redissout dans un peu d'alcool additionné de potasse. La liqueur alcaline, privée d'alcool, laisse déposer une combinaison blanche qui, lavée à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau, se dissout dans l'éther. La liqueur étherée, étant distillée, laisse une masse blanche en partie soluble dans l'alcool. Cette portion soluble, isolée par l'évaporation, renferme  $C^{36}H^{28}O^4$ . Elle se distingue de la caïncétine  $C^{44}H^{34}O^6$  en ce qu'elle renferme un équivalent d'hydrogène à la place d'un équivalent de butyryle :



Sur la saponine, par M. ROCHLEDER (1).

La saponine a pour composition  $C^{64}H^{54}O^{36}$ , mais elle est quelquefois accompagnée d'un homologue  $C^{66}H^{56}O^{36}$ . Son dédoublement en sucre et sapogénine est représenté par l'équation :



La sapogénine à laquelle l'auteur assignait autrefois la formule  $C^{56}H^{42}O^{28}$ , a été desséchée dans un courant d'acide carbonique avant d'être analysée. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa solution alcoolique l'abandonne en aiguilles soyeuses blanches; elle se dissout dans la potasse faible. Si l'on ajoute de la potasse concentrée à cette solution, il s'en sépare des flocons blancs qui sont une combinaison potassique. Elle a les caractères d'un acide faible et renferme  $H^2$  de moins que la caïnigénine  $C^{28}H^{22}O^4$ . Chauffée avec de la potasse et un peu d'eau, elle se décompose en partie en donnant un corps brun, de l'acide acétique et un peu d'acide butyrique. Une grande partie de la sapogénine reste inaltérée, elle ne diffère de la sapogénine primitive qu'en ce qu'elle fond déjà à  $128^\circ$ .

Il peut arriver que le dédoublement de la saponine ne donne naissance qu'à deux molécules de sucre; dans ce cas il se forme un corps gélatineux  $C^{40}H^{32}O^{14}$  analogue à la quinovine, ainsi qu'un autre produit  $C^{68}H^{54}O^{18}$  soluble dans l'alcool aqueux froid. On obtient souvent par l'action de l'acide chlorhydrique sur la saponine un mélange à équivalents égaux de  $C^{40}H^{32}O^{14}$  et de  $C^{68}H^{54}O^{18}$ , soit  $C^{108}H^{86}O^{32}$ .

M. Fremy a obtenu un produit de dédoublement de la saponine, l'acide esculique, auquel il assigne la formule  $C^{52}H^{46}O^{24}$ ; d'après l'auteur, cet acide renferme  $C^{52}H^{42}O^{24}$  et résulte du dédoublement :



La saponine additionnée d'un peu d'alcool et traitée par l'amalgame de sodium, au soleil, se dissout rapidement et laisse déposer des flocons bruns; la solution est jaune et donne, avec l'alcool absolu, un précipité gélatineux qui se dépose sur les parois du vase; la liqueur évaporée donne une masse saline formée de carbonate, d'acétate et d'un peu de butyrate de soude. Le dépôt gélatineux est soluble dans l'eau; additionnée d'acide sulfurique étendu et chauffée au bain-marie, cette solution se prend en un empois qui, lavé à l'eau, dissous dans de l'alcool absolu et traité par l'acide chlorhydrique, se dédouble en sapo-

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 98 (1867), n° 18.

génine et sucre. L'amalgame de sodium n'a donc pas modifié la saponine combinée dans la saponine ; il a seulement amené la dissolution des impuretés qui accompagnent la saponine.

La saponine sur laquelle a opéré l'auteur, était extraite de la racine de gypsophila ; reste à savoir si les saponines d'autres provenances sont identiques et se comportent de même.

**Sur la transformation de l'acide gallique en tannin,  
par M. J. LOEWE (1).**

Jusqu'à présent, on a toujours regardé l'acide gallique comme un dérivé du tannin, ce dernier étant considéré comme un glucoside ; les recherches de MM. Rochleder et Knop ont mis ce dernier point en doute. L'auteur se propose de revenir sur cette question ; il cherche seulement, dans ce travail, à faire voir que le tannin de la noix de galle est un produit d'oxydation de l'acide gallique.

On sait que l'acide gallique, additionné d'azotate d'argent, se trouble et laisse bientôt déposer de l'argent métallique. Lorsqu'on agite vivement avec une baguette de verre le mélange des deux solutions, il s'en sépare une poudre cristalline blanche qui noircit rapidement, même dans l'obscurité ; la liqueur filtrée est jaune foncé et laisse par l'évaporation un résidu gélatineux jaune dont l'apparence est la même que celle des résidus de l'extrait aqueux de l'écorce de chêne, du sumac, etc. Seulement ce résidu renferme encore beaucoup d'acide gallique ayant échappé à l'oxydation. Celle-ci est plus complète lorsque l'on fait agir l'azotate d'argent sur le gallate de baryte : la liqueur séparée de l'argent réduit, après 24 heures, et débarrassée de l'excès d'azotate d'argent par l'addition de chlorure de baryum ; la liqueur filtrée ayant été alors additionnée d'acétate de plomb fournit un précipité qui fut lavé complètement, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur fournit, après évaporation, un résidu fortement coloré, glutineux à chaud, cassant à froid et très-soluble dans l'eau. Ce composé présente tous les caractères du tannin : précipitation des alcaloïdes, de la gélatine, des solutions métalliques, etc. ; en outre, les recherches que poursuit l'auteur sur le tannin lui-même ne lui permettent guère de douter de l'identité de ce produit d'oxydation avec le tannin naturel.

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 111 (1867), n° 18.

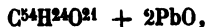
**Sur l'acide quinotannique, par M. O. REMBOLD (1).**

L'acide quinotannique se dédouble, comme l'a montré M. R. Schwartz, en glucose et rouge cinchonique, sous l'influence des acides. Si l'on filtre et qu'on sature dans la liqueur filtrée l'excès d'acide par de la baryte, on obtient, après concentration et addition d'alcool, un précipité floconneux qui, lavé à l'alcool et desséché, constitue une masse gommeuse blanche. C'est une combinaison barytique de glucose  $C^6H^{11}BaO^6, H^2O$ . Le sucre séparé de cette combinaison barytique forme un sirop jaunâtre, à odeur de caramel, qui se colore par la chaleur, et qui présente les caractères du sucre de raisin.

Le rouge cinchonique purifié par dissolution dans l'ammoniaque et précipitation par un acide, puis séché à 135°, a donné à l'analyse, des nombres que l'auteur traduit par la formule  $C^{28}H^{32}O^{14}$  (R. Schwartz avait indiqué les rapports  $C^{12}H^{14}O^7$ ). La solution du rouge cinchonique dans l'ammoniaque faible donne, par l'addition de chlorure de baryum, un précipité barytique floconneux, rouge-brun, qui, séché à 135°, renferme  $C^{28}H^{20}BaO^{14}$ ; on obtient de même une combinaison calcique  $C^{28}H^{20}CaO^{14}$ . Traité par la potasse en fusion, le rouge cinchonique produit de l'acide protocatéchique (?) et un peu d'acide acétique.

**Sur le tannin de ratanhia, par M. A. GRABOWSKI (2).**

La racine et l'extrait de ratanhia renferment un tannin déjà signalé par M. Wittstein; l'éther extrait directement ce tannin, ainsi qu'une cire qu'on sépare par l'alcool. Ce tannin est rouge, soluble dans l'eau, réduisant le tartrate cupro-potassique, colorant les sels ferriques en vert foncé et donnant avec l'acétate de plomb un précipité qui renferme



d'après Wittstein; la formation de ce précipité permet de séparer le tannin de la ratanhine qui l'accompagne. L'acide sulfurique étendu dédouble ce tannin en une matière sucrée et en une résine amorphe (rouge de ratanhia). Cette résine, purifiée comme le rouge cinchonique, a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule  $C^{26}H^{32}O^{11}$ .

(1) *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. LV. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 458.

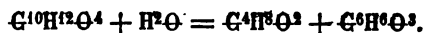
(2) *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. LV. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 459.

C'est la formule qu'a assignée M. Rochleder à la matière rouge provenant de la décomposition de tannin du marron d'Inde. Chauffé avec de la potasse fondue, le rouge de ratanhia, comme la matière rouge de M. Rochleder, donne de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine lorsqu'on la traite par la potasse fondue. L'extrait de ratanhia lui-même subit ce dédoublement.

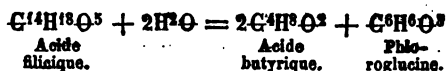
**Sur l'acide flicique, par M. GRABOWSKI (1).**

M. Luck a décrit sous ce nom une substance obtenue par l'évaporation de l'extrait éthéré de la racine d'*Aspidium filix mas*. On peut l'obtenir à l'aide du produit officinal *Extract. filicis*; celui-ci laisse déposer à la longue des cristaux qui, lavés avec un peu d'éther, puis d'alcool étheré, se dissolvent dans l'alcool faible, avec le secours d'un peu de carbonate de potasse. En ajoutant de l'acide acétique à cette solution, décolorée par le noir animal, l'acide flicique se dépose à l'état d'un précipité volumineux blanc qui, séché à 100°, renferme  $C = 64,0$ ;  $H = 6,3$  (M. Luck avait trouvé  $C = 63,57$  à  $64,78$  et  $H = 6,47$  à  $6,30$ ).

Dissous dans une petite quantité d'eau avec 4 p. de potasse, évaporé et chauffé jusqu'à fusion, l'acide flicique donne du butyrate de potassium; le produit traité par de l'acide sulfurique donne de l'acide butyrique qui a été analysé; le résidu de la distillation renferme de la phloroglucine  $C^6H^6O^3$ . Si l'on ne pousse pas l'opération aussi loin, la phloroglucine est accompagnée d'un produit cristallisable se distinguant de la phloroglucine par une solubilité beaucoup plus faible et renfermant  $C^{10}H^{12}O^4$ . Ce produit est probablement susceptible d'être dédoublé en phloroglucine et acide butyrique :



C'est de la monobutyrylphloroglucine  $C^6H^5(C^4H^7O)O^3$ , tandis que l'acide flicique lui-même peut être envisagé comme de la dibutyrylphloroglucine :



On sait que MM. Hlasiwetz et Pfandler ont obtenu de l'acétyl-phloroglucine et de la benzoylphloroglucine. Lorsqu'on fait agir du chlorure de butyryle sur la phloroglucine, on obtient un produit cristallisable; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et différent de l'acide flicique.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 460.

Sur le tannin de l'écorce de grenadier, par H. O. REINHOLD (1).

La décoction aqueuse de l'écorce de grenadier a été précipitée par l'acétate de plomb en deux portions : l'une (a) est d'un jaune sale ; l'autre (b) est d'un jaune plus pur et moins foncé. La liqueur filtrée renferme de la mannite. Le précipité a, traité par l'hydrogène sulfuré, donne une liqueur A qui renferme du tannin ordinaire et un tannin particulier. Si l'on traite cette liqueur par de l'acide sulfurique étendu, il s'en sépare un dépôt gélatineux jaune, et la solution filtrée cède à l'éther deux principes cristallisables, l'un soluble, l'autre insoluble dans l'eau ; la portion soluble est de l'acide *gallique* ; la portion insoluble dans l'eau est le produit du dédoublement du tannin de grenadier ; on l'obtient plus facilement de la liqueur B provenant du traitement du précipité b par l'hydrogène sulfuré. Cette liqueur fournil, par l'évaporation à une douce chaleur, une poudre amorphe et friable, jaune verdâtre, qui est l'acide *granatannique*. Cet acide est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, il réduit les solutions alcalines de cuivre et d'argent, donne un précipité noir avec le chlorure ferrique et précipite la gélatine. Séché à 100°, il renferme  $C^{10}H^{14}O^{11}$  (?). Traité par l'acide sulfurique étendu, il donne un sucre  $C^6H^{12}O^6$  et la substance cristalline signalée plus haut, et qui est de l'acide ellagique  $C^8H^6O^8$ . Ce dédoublement est exprimé par l'équation



Sur l'acide *stictannique*, par H. C. WALKER (2).

Lorsqu'on agite une décoction aqueuse de racine de fougère avec de l'éther, celui-ci lui enlève une résine. La liqueur filtrée aqueuse donne alors, avec l'acétate de plomb, un précipité brunâtre peu abondant ; ce précipité, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une liqueur qui, filtrée et évaporée, laisse un extrait brun ; c'est un tannin que l'auteur nomme acide *stictannique*. Les deux autres donnent, par le sous-acétate de plomb, un précipité identique au précédent. Purifié par l'acétate de plomb, l'acide *stictannique* ressemble beaucoup à l'acide *quinotannique*. Il est hygroscopique ; sa solution est trouble, il est peu soluble dans l'alcool absolu et donne avec le chlorure ferrique une coloration vert olive devenant violette

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 162.

(2) *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, t. LV. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 166.

par l'addition de soude. Il réduit le tartrate cupro-potassique et précipite la gélatine. L'acide sulfurique le dédouble en un sucre  $C^6H^{12}O^6$  et en flocons rouges analogues au rouge cinchonique; c'est le rouge flicique  $C^{26}H^{18}O^{12}$  (?). Ce composé à l'état brut est en partie soluble dans l'alcool bouillant; la partie insoluble se dissout dans l'ammoniaque et en est précipitée par les acides. Traité par la potasse fondue, le rouge flicique donne de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine.

**Sur l'acorine, glucoside contenu dans le calamus,**  
par M. A. FAUST (1).

On épuise la racine de calamus par de l'eau, on concentre le liquide filtré, on l'additionne de son volume d'alcool, on sépare le précipité qui se forme et on précipite la solution limpide par de l'acétate et du sous-acétate de plomb; la liqueur alcoolique filtrée, étant débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, est ensuite concentrée au cinquième du poids de l'écorce employée, rendue alcaline par de la soude et agitée à plusieurs reprises avec de l'éther. La solution éthérée abandonne l'acorine par l'évaporation, à l'état d'une masse résineuse molle ayant la couleur du miel. L'auteur n'a pas pu l'obtenir solide; la benzine la précipite de sa solution éthérée; sa solution alcoolique est légèrement alcaline; elle se dissout difficilement, mais entièrement, dans l'acide chlorhydrique, sans le neutraliser. Cette solution réduit lentement les chlorures d'or et de platine; le phosphomolybdate de soude le précipite, mais l'acide molybdique est bientôt réduit. L'acorine est précipitée par le tannin; elle dégage de l'ammoniaque quand on la calcine avec la chaux sodée. Elle réduit la liqueur de Fehling. Traitée par l'acide sulfurique étendu ou par l'eau de baryte, elle donne du sucre et une substance résineuse azotée.

**Sur la matière colorante du safran, par M. B. WEISS (2).**

Les chimistes qui se sont occupés de cette matière colorante, nommée polychroïte, sont arrivés à des résultats divergents; ils n'avaient probablement pas obtenu de produits identiques. Pour obtenir cette matière pure, l'auteur procède de la manière suivante :

On épuise le safran séché à 100° par de l'éther, pour le priver des matières grasses et essentielles; l'huile essentielle est très-peu abon-

(1) *Archiv. der Pharmacie*, t. CLXXXI, p. 214. — *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 730.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CI, p. 65 (1867), n° 10.

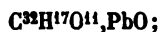


dante; elle est légèrement jaune, d'une odeur douceâtre très-prononcée, qui est celle du safran; elle se résinifie à l'air. Elle disparaît dans l'eau, à laquelle elle communique une réaction acide. Après avoir été épuisé par l'éther, le safran renferme encore, outre la matière colorante, une gomme, des principes pectiques, du sucre et des matières minérales; tous ces corps se dissolvent dans l'eau; l'alcool en précipite la gomme, la pectine et une partie de sels minéraux; la solution alcoolique étant alors traitée par l'éther laisse déposer la matière colorante sous forme d'un précipité transparent rouge-orange, ayant la consistance du miel et donnant par la dessiccation une masse cassante rouge et vitreuse, déliquescence, soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu; l'alcool absolu ne la dissout que difficilement. Cette matière n'est pas décolorée par l'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré lui donne une nuance plus foncée; l'acide nitreux et le chlore la décolorent facilement.

La polychroïte ainsi obtenue renferme encore des matières minérales et un peu de sucre. M. Henry a déjà fait voir que, sous l'influence de l'acide sulfurique, elle se dédouble en sucre, en une huile essentielle, et en une autre matière colorante qu'on a nommée *crocine*; il est probable que la matière colorante obtenue avec le safran renferme déjà de ces produits de dédoublement. L'auteur a cherché à étudier ces produits dérivés.

La matière colorante, ayant la consistance du miel, fut décomposée par l'acide sulfurique, dans un courant d'hydrogène; la matière colorante se dédouble et la *crocine* se dépose bientôt sous forme d'une poudre rouge peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool d'où l'éther la précipite; les alcalis étendus la dissolvent et la laissent de nouveau déposer par l'addition d'un acide. Il colore l'acide sulfurique concentré en bleu, en violet, puis en brun; l'acide azotique en vert, jaune et enfin en brun.

Son analyse a conduit à la formule  $C^{32}H^{18}O^{12}$ , et celle de sa combinaison plombique à la formule



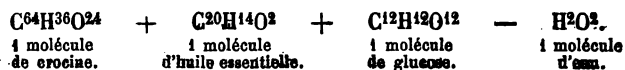
quand on précipite sa solution alcoolique par de l'éther, celui-ci en retient en dissolution et l'abandonne par l'évaporation à l'état d'hydrate  $C^{32}H^{18}O^{12}$ .

L'huile essentielle qui se produit par le dédoublement de la polychroïte est jaune, d'une odeur aromatique de safran, bouillant à 208-210° et soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther; l'eau la

décompose et devient acide, elle réduit les sels d'argent. Sa composition correspond à la formule



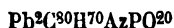
La quantité de sucre qui se forme par le dédoublement de la polychroïte correspond à 19,49 pour cent, ce qui conduit à admettre que les quantités de produits de dédoublement de la polychroïte sont exprimés par les rapports :



### CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

**Note sur la composition et le rôle physiologique de la myéline et de la cérébrine, par M. H. KOEHLER (1).**

L'auteur traite le cerveau par l'alcool absolu à 35 ou 45 degrés centigrades; il dissout ainsi de l'acide formique, un acide gras contenant plus de 6 atomes de carbone, de l'acide lactique, de l'inosite, de l'hypoxanthine (de la créatine chez l'homme), de l'albumine et de la cholestérine. Le résidu déshydraté est épuisé à froid par l'éther. La solution étherée concentrée au tiers est précipitée par l'alcool absolu froid. Le précipité constitue une matière neutre phosphorée qu'on lave à l'alcool, qu'on redissout dans l'eau et qu'on précipite par l'acétate de plomb. Le précipité aurait pour formule :



(combinaison de myéloïdine et d'oxyde de plomb).

La solution éthéro-alcoolique d'où s'est séparée la myéloïdine contient de la cholestérine et un second produit azotophosphoré, dont le sel de plomb



est soluble dans l'éther. Ce dernier composé, traité par l'acide sulfhydrique, donne l'acide myéloïdique.

La myéloïdine, séparée par HS de son composé plombique, donne, lorsqu'on concentre sa solution aqueuse à 100°, un acide qui montre

(1) *Virchow's Archiv. für path. Anat. und Physiol.*, t. XII, p. 265.

au microscope les formes remarquables de la myéline (acide névroligue). Cet acide est visqueux, gluant, rougeâtre, semblable au cérumen ; son odeur est rance. Il ne se solidifie pas à 12° centigr. Il est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses. Chauffé à 110° au bain de sable, il se transforme en une substance grise, floconneuse, devenant violette par l'iode et l'acide sulfurique. Les alcalis et la baryte le décomposent. Les solutions aqueuses ou alcooliques précipitent en blanc par le sublimé, en jaune par le tannin. L'acide névroligue, vu au microscope, se présente sous forme de gouttes huileuses qui se gonflent par l'eau en donnant les figures de la myéline. La composition serait représentée par



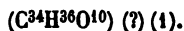
*Cérébrine.* — Otto prépare la cérébrine en délayant le cerveau de bœuf avec de l'eau et exprimant à travers un linge ; on ajoute un excès d'acétate de plomb ; après 12 heures on passe au tamis, on fait bouillir. Le précipité formé par l'ébullition est exprimé, épuisé à l'alcool fort et bouillant. Le dépôt qui se forme par le refroidissement est épuisé à l'éther, redissous dans l'alcool absolu chaud, et le liquide est additionné d'eau de baryte. Le liquide, séparé du précipité emplastique qui se produit, dépose, en se refroidissant, la cérébrine sous forme d'une masse transparente qui, séchée à 50°-70° sur de l'acide sulfurique, renferme :

|   |           |
|---|-----------|
| C | 67,2 p. % |
| H | 11,1 —    |

La cérébrine, chauffée en tube clos à 130° avec de l'eau, se convertit en une masse semblable à de l'empois, soluble dans l'alcool absolu. Elle est blanche, pulvérulente, à toucher gras, très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine (à froid), les huiles grasses, le chloroforme, la glycérine, la benzine (à chaud). Fond à 150° en se décomposant et donnant un corps jaune-brun ne se gonflant plus par l'eau ; neutre, soluble en violet dans l'acide sulfurique, soluble dans l'acide azotique. La solution alcoolique précipite en jaune par l'acide picrique ; en blanc par le nitrate d'argent, l'acétate de plomb, le chlorure de zinc. Vue au microscope, elle offre l'apparence de mûres se gonflant par l'eau.

Le cerveau épuisé par l'éther froid étant bouilli avec de l'alcool pendant deux heures, on filtre ; il se forme par refroidissement une poudre que l'on épuise par l'éther. Le résidu, bouilli avec de l'alcool acidulé d'acide sulfurique, laisse un dépôt de sulfates de chaux et de soude ; on filtre chaud. Il se sépare par le refroidissement un corps

blanc que l'auteur appelle myéломargarine ; on le lave à l'eau, puis à l'éther. Le résidu, dissous dans l'alcool bouillant, est additionné d'ammoniaque. Il se sépare un composé ammoniacal que l'on met en suspension dans l'eau pour le décomposer par ClH. On obtient ainsi la myéломargarine pure :



**Présence de l'ozone dans le sang ; son action sur ce liquide,**  
par M. HUIZINGA (2).

Schmidt ayant observé qu'un papier imbibé de teinture de gayac donne, après évaporation de l'alcool, une zone bleue lorsqu'on y dépose une goutte de sang, l'auteur admet que l'hémoglobine décompose la molécule d'oxygène en deux atomes dont l'un se fixe sur l'hémoglobine et dont l'autre se porte sur le gayac. La présence réelle de l'ozone (O<sup>3</sup>O) dans le sang n'est pas encore démontrée. Ceci posé, l'auteur passe à l'étude de l'action de l'ozone sur le sang. Il fait passer à travers ce liquide de l'oxygène sec ozonisé par les décharges électriques, au moyen de l'appareil de Siemens (1 litre de cet oxygène correspond à 0<sup>sr</sup>,010 — 0<sup>sr</sup>,012 d'iode, le gaz passe à raison de 1 litre par demi-heure, et le sang est étendu de 10 à 20 fois son volume d'eau ; ce dernier liquide peut être remplacé par une solution d'hémoglobine). Au début, on voit la coloration rouge passer au brun-noir ; mais bientôt le liquide s'éclaircit de teinte en se troublant. Au bout de 4 à 6 heures, on obtient un liquide jaune clair surnageant un dépôt gris floconneux. Ce précipité est insoluble dans l'eau, l'acide acétique et la potasse étendue, soluble dans la potasse chaude et concentrée ; la solution donne avec le sulfate de cuivre la coloration violette caractéristique des albuminoïdes. Le liquide renferme de la leucine, pas d'urée. L'action de l'ozone fait immédiatement disparaître les deux raies d'absorption de l'hémoglobine. L'hématine résiste mieux à l'action de l'ozone que l'hémoglobine ; ses raies d'absorption disparaissent plus lentement. L'eau oxygénée acidulée agit sur le sang comme l'ozone.

L'ozone altère aussi énergiquement les globules sanguins, qui se gonflent et disparaissent en passant par des formes irrégulières.

(1) Ces résultats n'éclaircissent pas beaucoup l'histoire chimique du cerveau.  
P. Sch.

(2) *Virchow's Archiv.*, t. xxii, p. 359.

**Sur la composition des graisses animales, par MM. E. SCHULZE et A. REINECKE (1).**

Ces recherches, faites dans la station d'essais agricoles de Weende-Göttingen, ont pour objet d'établir la composition des graisses et de fournir des éléments précis aux travaux exécutés dans ces établissements sur l'alimentation et l'élève du bétail. Nous renvoyons, pour les procédés et les détails des analyses, au mémoire original, et nous ne donnons ici que les résultats généraux.

La graisse de mouton a la composition moyenne suivante :

|           |            |
|-----------|------------|
| Carbone   | 76,65 p. % |
| Hydrogène | 12,03 —    |
| Oxygène   | 11,36 —    |

Son point de fusion est situé de 41 à 52,5°, et le point de solidification de 24 à 43°.

Pour la graisse de bœuf, les chiffres sont les suivants :

|           |            |
|-----------|------------|
| Carbone   | 76,50 p. % |
| Hydrogène | 11,91 —    |
| Oxygène   | 11,59 —    |

Point de fusion, de 41 à 50°. Point de solidification, de 15 à 36°.

Enfin, pour la graisse de porc :

|           |            |
|-----------|------------|
| Carbone   | 76,54 p. % |
| Hydrogène | 11,94 —    |
| Oxygène   | 11,52 —    |

Point de fusion, 42,5 à 48°, et point de solidification, de 15 à 28°.

Les points de fusion, ainsi que la composition de ces graisses, portent à croire que la graisse de mouton renferme relativement plus de stéarine, et celle de bœuf plus de palmitine. M. Heintz (2) avait, du reste, déjà signalé ce fait.

Les différences de composition que présentent les graisses provenant des diverses parties du corps sont minimes, elles s'élèvent à 0,5 p. % environ pour le carbone, et à 0,3 p. % pour l'hydrogène ; mais la variété de leur constitution n'en existe pas moins ; ce qui le prouve, c'est la différence des points de fusion. La graisse des reins paraît renfermer le plus de glycérides solides, et celle du *panculus adiposus* est la plus liquide.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 191. [Nouv. sér., t. LXVI.] Mai 1867.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXVII, p. 553, et t. LXXXIX, p. 579.

L'influence de l'engraissement sur la constitution des graisses n'a pu être établie; toutefois, l'examen de la graisse d'un chien maigre et d'un autre gras semble indiquer que les graisses liquides sont en excès au commencement.

La proportion d'eau contenue dans le tissu grasseux est en raison directe de la quantité de membrane que celui-ci renferme. Chez le mouton, le rapport de l'eau à la membrane est de 5,8 à 1; chez le bœuf, de 6 à 1, et chez le porc, de 4,7 à 1.

En général, un tissu grasseux contenant une graisse facilement fusible, renferme plus de membrane et, par suite, plus d'eau qu'un autre tissu imprégné de graisse moins fusible.

*Etude des membranes du tissu grasseux.* — Ces membranes, débarrassées de toute graisse par l'éther, renferment une certaine quantité de matières minérales; la membrane de bœuf fournit 6,27 p. % de cendres. Lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique faible, on enlève la majeure partie des substances inorganiques, et leur composition est alors la suivante :

|         | Mouton. | Bœuf. | Porc. |
|---------|---------|-------|-------|
| C       | 50,44   | 50,84 | 51,27 |
| H       | 7,19    | 7,57  | 7,25  |
| Az      | 15,39   | 15,85 | 15,87 |
| O       | 26,09   | 25,19 | 24,88 |
| Cendres | 0,89    | 0,55  | 0,73  |

La membrane renferme au moins deux substances différentes. Réduite à l'état de poudre fine et bouillie avec de l'eau, une partie seulement se dissout; la solution concentrée fournit une matière gélatineuse, intégralement soluble dans l'eau bouillante, non précipitable par l'acide acétique, mais précipitée en flocons par le bichlorure de mercure. C'est de la *glutine*, à ce qu'il semble. La substance insoluble serait du *tissu élastique*.

Les expériences faites sur d'autres graisses ont donné les résultats suivants :

1° *Chien très-gras.* Point de fusion, 40°. Point de solidification, 26°.

2° *Chien maigre.* Point de fusion, 40°. La graisse est en partie liquide vers 15°.

Composition moyenne :

|   | 1°    | 2°    |
|---|-------|-------|
| C | 76,66 | 76,60 |
| H | 12,01 | 12,09 |
| O | 11,33 | 11,31 |

La graisse d'un chat maigre a fourni les observations suivantes :

Point de fusion, 38° : la graisse est en partie liquide vers 15°.

Composition moyenne :

|   |       |
|---|-------|
| C | 76,56 |
| H | 11,90 |
| O | 11,44 |

La graisse de cheval reste en majeure partie liquide vers 15°, et sa composition moyenne est :

|   |       |
|---|-------|
| C | 77,07 |
| H | 11,69 |
| O | 11,24 |

Chez l'homme, la graisse présente les caractères suivants : La graisse de rein (n° 1) est jaunâtre, fond à 41°, ne se solidifie qu'après refroidissement complet et est molle à 15° environ.

La graisse du *panculus adiposus* (n° 2) est en grande partie liquide vers 15°. Composition moyenne :

|   | (1)   | (2)   |
|---|-------|-------|
| C | 76,44 | 76,80 |
| H | 11,94 | 11,94 |
| O | 11,62 | 11,26 |

De toutes ces observations, les auteurs concluent que, pour les graisses des provenances indiquées, la composition centésimale est en nombres ronds :

|   |      |
|---|------|
| C | 76,5 |
| H | 12,0 |
| O | 11,5 |

La graisse de cheval seule contient environ 1/2 p. % en plus de carbone et 0,2 à 0,3 p. % en moins d'hydrogène.

Le beurre soumis au même examen a donné :

|   |       |
|---|-------|
| C | 75,63 |
| H | 11,87 |
| O | 12,50 |

Le point de fusion est 37°. Il renferme donc 1 p. % en moins de carbone environ que les graisses des tissus. Les recherches de M. Chevreul (1) et de M. Heintz (2) expliquent ce fait ; car, à côté de stéarine, de palmitine et d'oléine, le beurre contient en abondance des glycérides d'acides gras volatils.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIII, p. 366.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. xc, p. 137.

**Recherches sur la salive et sur les organes salivaires du *Dolium Galea*, par MM. de LUCA et P. PANCERI (1).**

La salive du *Dolium galea* (Tonne cannellée) renferme de l'acide sulfurique libre. Voici sa composition :

|                                                                                               |              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Acide sulfurique                                                                              | 4,05         |
| Chlore                                                                                        | 0,02         |
| Potasse, soude, chaux, magnésie,<br>acide phosphorique, fer, matières<br>azotées et sulfurées | 6,43         |
| Eau                                                                                           | 89,50        |
|                                                                                               | <hr/> 100,00 |

L'acide sulfurique libre a été constaté aussi dans l'estomac.

Dans cet animal, les glandes salivaires ont un volume et un poids considérables. Dès que les glandes ont été détachées de l'animal et mises à l'air, on voit des bulles se dégager. Si on introduit ces glandes dans des éprouvettes sur le mercure, le gaz peut être isolé : c'est de l'acide carbonique pur. Le même gaz se dégage plus facilement lorsque les glandes sont en contact avec un acide très-étendu ou lorsqu'elles sont chauffées au bain-marie.

Le tissu de ces glandes semble donc se comporter comme une matière analogue aux carbonates. A quel état se trouve cet acide carbonique ?

Une seule glande pesant 75 grammes a donné 206 centim. cubes.

Les glandes ne dégagent pas d'acide carbonique, quelques heures après la mort.

Ce liquide salivaire n'est pas putrescible à l'air; au bout de trois mois il ne possède aucune odeur désagréable; on doit même le regarder comme conservateur.

Les auteurs ont trouvé de l'acide sulfurique libre dans les glandes salivaires de neuf autres gastéropodes.

**Note sur la putréfaction des œufs et sur les produits organisés qui en résultent, par M. AL. DONNÉ (2).**

On prend des œufs déjà vieux, on les secoue fortement pour mêler le blanc et le jaune, on plonge les œufs dans un vase à moitié rempli d'eau distillée, et on place ce vase sous la machine pneumatique.

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 712 (1867).

(2) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 603 (1867).



Pendant que le vide se fait, on voit la surface de l'œuf se recouvrir de fines bulles d'air sortant par les pores de la coquille. On maintient le vide pendant plusieurs jours; quand on a fait sortir les gaz de l'œuf, on donne accès à l'air extérieur, et on laisse les œufs dans l'eau pendant 2 à 3 heures. L'eau pénètre dans l'œuf, car il augmente de poids; on le retire alors et on l'abandonne dans un coquetier,

Il est clair que l'air extérieur s'infiltré dans l'œuf, mais ce gaz pénètre à travers un filtre tellement fin qu'aucun corps étranger ne peut s'y introduire.

Ces œufs abandonnés, soit dans une étuve à 30 ou 35°, soit à la température du mois de juillet à Montpellier, exhalent au bout de huit, quinze à vingt jours une odeur fétide. Or, dans aucun cas, et quelque soit le degré de putréfaction, il ne s'est jamais montré au sein de la matière, examinée avec le plus grand soin au microscope, la plus petite moisissure, une seule monade, un seul vibrion ou un être organisé et vivant quelconque. En plaçant l'œuf dans de l'eau, ce liquide devient trouble en deux ou trois jours, et on y découvre des milliers de monades et de vibrions; quant à l'œuf, il ne présente aucune trace de vie ni d'animation.

---

#### CHIMIE AGRICOLE.

**Sur l'utilité du sel marin en agriculture, par M. VELTER (1).**

Suivant M. Velter le sel marin exerce une influence favorable sur la végétation, et cet effet est dû aux réactions suivantes :

Le sel marin, dans une terre calcaire et riche en matières organiques, se transforme en carbonate de soude. Le chlorure est entraîné dans le sous-sol à l'état de chlorure de calcium, et le carbonate alcalin formé agit sur les matières organiques, dont l'oxydation devient facile : il se forme alors du nitrate de soude.

Or, rien de semblable ne se passe dans une terre où le sel marin fait défaut; dans une semblable terre, l'oxydation de la matière azotée est très-lente, et finalement la quantité d'acide azotique fourni à la plante est très-limitée.

La transformation du sel marin en carbonate de soude dans une

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 798 (1867).

terre calcaire chargée de matières organiques se fait assez rapidement. Elle s'est effectuée dans les circonstances où l'auteur s'est placé en deux mois environ.

**Sur la répartition de la potasse et de la soude dans les végétaux,**  
par M. Eug. PELIGOT (1).

L'auteur s'est proposé, dans ce travail, de constater la présence ou l'absence de la soude dans la cendre des végétaux.

La recherche de la soude a été faite par diverses méthodes : celle à laquelle on a donné la préférence, consiste à ajouter à la partie de la cendre dissoute dans l'eau, un excès d'eau de baryte qui précipite les acides qu'elle contient sous forme de carbonates, de sulfates et de phosphates alcalins. Après avoir séparé par filtration le précipité barytique, on fait passer dans la solution un courant d'acide carbonique qui sépare la baryte en excès, sauf une petite quantité qui reste dissoute à la faveur de l'acide carbonique ; celle-ci se sépare à son tour quand la liqueur est soumise à une évaporation partielle.

Après une nouvelle filtration on sursature la liqueur par l'acide azotique et on la concentre de manière à obtenir, sous forme d'azotate cristallisé, la plus grande partie de la potasse contenue dans les cendres. L'azotate de soude qui est, comme on sait, beaucoup plus soluble, se trouve dans l'eau mère qui accompagne le nitre. C'est donc dans celle-ci que la soude doit être cherchée.

Dans ce but, la liqueur est traitée par l'acide sulfurique. Le résidu provenant de son évaporation est fortement calciné de manière à avoir les sulfates à l'état neutre. On reprend par l'eau, et on sépare à l'état cristallisé la majeure partie du sulfate de potasse ; l'eau mère qui reste après la séparation de ces cristaux est abandonnée à l'évaporation spontanée. Si les cendres sont exemptes de soude, elle fournit des prismes transparents de sulfate de potasse ; dans le cas contraire, le sulfate de soude qui cristallise en dernier, apparaît sous forme de cristaux qui s'effleurissent peu à peu et qui, par leur aspect mat et farineux, se distinguent facilement des cristaux limpides de sulfate de potasse. Quelquefois, la soude a été cherchée dans le résidu insoluble ; elle pouvait s'y rencontrer, en effet, sous forme de silicate. Pour l'en séparer on a fait usage d'acide sulfurique concentré qu'on a ensuite séparé par l'eau de baryte. Le résultat a toujours été négatif.

(1) *Comptes rendus*, t. LXV, p. 729 (1867).

L'auteur a constaté directement qu'un mélange de sulfate de potasse et de sulfate de soude, ne renfermant que 2 p.  $\%$  de ce dernier sel, donne encore dans ses dernières portions le caractère de l'efflorescence d'une façon sensible.

Il n'a pas rencontré de soude dans la paille et le grain de blé et d'avoine; dans les tiges et les tubercules des pommes de terre; dans les bois de chêne et de charme; dans les feuilles de mûrier, de tabac, de pivoine, de ricin; dans les haricots; dans le souci des vignes; dans le *Gypsophila pubescens*; et dans les feuilles et les racines de pennis.

Cette dernière plante avait été cultivée à côté des plantes dont la cendre est plus ou moins riche en soude.

Ces plantes appartiennent presque toutes à la famille des *Atriplicées* ou des *Chénopodées*. En effet, les cendres de la betterave (feuilles et tubercules), de l'arroche, de l'*Atriplex hastata*, du *Chenopodium murale*, de la tétragone renferment une notable quantité de soude, sous forme de sel marin principalement.

Néanmoins, on n'a pas trouvé cet alcali dans le *Chenopodium quinoa* et dans les épinards qui appartiennent à la même famille.

La mercuriale et la zostère qui appartiennent à d'autres familles, renferment également de la soude. Il en est de même des fucus qui fournissent la soude de varech; mais rien ne prouve mieux la préférence que les plantes accordent à la potasse que l'existence d'une quantité prédominante de cette base, dans des plantes vivant dans un milieu aussi riche en soude qu'il est pauvre en potasse.

M. Péligot pense que c'est à la stabilité du chlorure de sodium, et à sa résistance à la formation de composés doubles, qu'il faut attribuer le rôle négatif qu'il joue dans les phénomènes de la végétation.

L'auteur déduit de ces faits que le sel n'est pas, en dehors de son emploi comme condiment pour l'entretien du bétail, aussi nécessaire à l'agriculture qu'on l'a supposé; que, même pour les betteraves, on a constaté que celles dont les cendres contiennent le plus de soude sont celles qui renferment le moins de sucre, et que si le fumier de ferme est préféré à l'engrais humain, c'est peut-être, entre autres raisons, parce que le chlorure de sodium que celui-ci amène dans la terre, s'accumulant dans le sol, finit par exercer un effet nuisible sur la végétation.

---

## CHIMIE TECHNOLOGIQUE.

**Sur l'emploi de l'oxychlorure de zinc comme mastic,**  
par **M. D. TOLLENS** (1).

La meilleure manière de préparer ce mastic pour les usages du laboratoire consiste à mélanger le blanc de zinc du commerce avec son volume ou la moitié de son volume de sable fin et à broyer ce mélange dans un mortier avec une lessive de chlorure de zinc ferrugineux de 1,26 de densité; il faut en mettre environ le poids de l'oxyde de zinc, ou un peu plus. Une lessive plus concentrée fait prendre en masse trop rapidement; si elle est moins concentrée, le mélange reste trop longtemps liquide. Pour luter les appareils avec ce mastic, l'auteur fait pénétrer les bouchons de liège à quelques lignes au-dessous de l'orifice du vase, et remplit alors cette cavité avec la bouillie d'oxychlorure. Ce lut est surtout recommandable pour les appareils de chlore; l'auteur a pu conserver de tels appareils pendant 3 mois sans être obligé de les changer.

**Ciment résistant à l'eau et au feu, par M. JUNEMANN** (2).

L'auteur prépare ce ciment en mélangeant une partie d'argile sèche en poudre avec deux parties de limaille de fer tamisée; on ajoute à ce mélange de l'acide acétique, de manière à en former une pâte lisse, et on l'utilise immédiatement.

Ce ciment durcit très-promptement; il rend de grands services aux industries chimiques, et peut notamment servir avec avantage dans les distillations des corps gras, des huiles volatiles, etc., pour les conduites de vapeur, etc.

**Glaçure sans plomb, pour les poteries, par M. RICHARD** (3).

Chacun sait les inconvénients que présentent, au point de vue de l'hygiène, les vernis chargés de plomb dont sont recouverts certains produits céramiques, et surtout un grand nombre de poteries ordinaires.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, t. III, p. 594.

(2) *Journal des fabricants de sucre*, sept. 1867.

(3) *Bullet. de la Soc. d'encourag.*, sept. 1867, p. 558, rapport de M. Salvétat.

L'auteur emploie avec le plus grand succès le mélange suivant :

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| Carbonate de soude       | 1000 kilog. |
| Acide borique de Toscane | 800 —       |
| Kaolin                   | 125 —       |
| Carbonate de chaux       | 250 —       |
| Sulfate de chaux         | 250 —       |
| Feldspath cristallisé    | 750 —       |
| Quartz du Tessin         | 280 —       |
| Fluate de chaux          | 150 —       |

On y ajoute du manganèse de Piémont dans la proportion nécessaire pour la teinte qu'on veut obtenir.

Ce mélange est fritté, broyé finement, puis mêlé avec 110 parties de kaolin et 52 parties de feldspath pour 460 parties de fritte : on l'applique par les procédés ordinaires de trempage ; mais comme la densité du mélange est bien moindre que celle des vernis plombifères, on met en glaçure avec le même poids de matière une quantité de pièces beaucoup plus grandes.

**Ciments très-durs et très-résistants, par M. SCHWARTZE (1).**

I. On fait un mélange de 4 à 5 p. d'argile sèche, 2 p. de limaille de fer, 1 p. de manganèse, 1/2 p. de sel marin et 1/2 p. de borax ; on y ajoute la quantité d'eau nécessaire pour faire une bouillie qu'on applique immédiatement sur les pièces ; puis on sèche graduellement et en portant finalement la température jusqu'au rouge blanc. Ce ciment résiste à l'eau bouillante et à la chaleur rouge.

II. On mélange intimement 2 parties égales de peroxyde de manganèse en poudre et de blanc de zinc, puis on y ajoute du silicate de soude du commerce, de manière à produire une bouillie claire qui, promptement appliquée, donne d'aussi bons résultats que le ciment précédent.

**Celle forte liquide, par M. KNAFFL (2).**

On prend 3 p. de colle forte en petits fragments, on y ajoute 8 p. d'eau qu'on laisse séjourner dessus pendant quelques heures ; puis on y verse 1/2 p. d'acide chlorhydrique et 3/4 de p. de sulfate de zinc, et l'on chauffe à 85° pendant 10 à 12 heures.

Ce mélange ne se prend pas en gelée par le refroidissement, et il est

(1) *Bullet. de la Soc. d'encouragem.*, nov. 1867, extrait du *Dingler's Polyt. Journ.*

(2) *Bullet. de la Soc. d'encourag.*, nov. 1867, extrait du *Wochenschrift des nieder-öesterr. Gewerbe-Vereins*.

très-utile pour coller non-seulement le bois, mais encore la porcelaine, le verre, etc.

**Alliage pour la fabrication des clichés des planches d'impression.**  
par **M. Éd. HOFER-GROSJEAN** (1).

Cet alliage, dans lequel le cadmium est substitué au bismuth, est très-fusible est plus résistant que ceux au bismuth; mais la volatilité du cadmium entraîne une rapide altération de cet alliage; il est formé de :

|         |     |
|---------|-----|
| Plomb   | 500 |
| Etain   | 360 |
| Cadmium | 225 |

**Emploi de l'oxyde de chrome pour polir l'acier,** par **M. STOSS** (2).

Le rouge d'Angleterre (peroxyde de fer) qui est généralement employé dans ce but, est, d'après l'auteur, avantageusement remplacé par l'oxyde de chrome obtenu par la calcination du bichromate de potassium. On sait que par cette calcination il se produit un mélange de chromate neutre et d'oxyde de chrome : on soumet ce mélange à la lixiviation, et le résidu du lavage desséché constitue l'oxyde proposé par M. Stoss.

**Épuration du gaz d'éclairage,** par **M. SCHNEIDER** (3).

On sait que parmi les nombreux procédés d'épuration du gaz de l'éclairage, le plus généralement adopté repose sur l'emploi d'un mélange de sulfate de calcium et d'oxyde de fer hydraté : le carbonate d'ammoniac et l'hydrogène sulfuré, qui accompagnent le gaz, sont décomposés par ces agents, avec formation de sulfate d'ammoniac et de carbonate de calcium d'une part; de sulfure de fer, d'oxyde ferreux et de soufre d'autre part : on lessive ce mélange pour en extraire le sulfate d'ammoniac; l'oxyde ferreux se transforme à l'air en peroxyde hydraté, et le sulfure de fer en sulfate, de telle sorte que ces produits peuvent servir assez longtemps; mais le soufre et les matières goudronneuses s'y accumulent peu à peu, et il arrive un moment où leur proportion devenant très-forte nécessite le renouvellement du mélange désinfectant.

(1) *Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse*, janv. 1866, p. 53.

(2) *Annales du génie civil*, fév. 1868, p. 112.

(3) *Annales du génie civil*, fév. 1868, p. 113.

M. Schneider a proposé le moyen suivant de lui rendre ses propriétés épurantes : la matière, devenue inerte, par suite de l'accumulation du soufre et du goudron, est additionnée de moitié de son poids de limaille de fer et d'une certaine quantité d'eau : il se forme ainsi du sulfure de fer qu'on laisse oxyder à l'air de manière à le transformer successivement en sulfate ferreux, puis en sulfate ferrique basique ou même en oxyde ; l'acide sulfurique mis en liberté réagit sur le goudron en modifiant sans doute sa constitution, de sorte qu'il ne masque plus les propriétés désinfectantes du mélange, qui dans ces conditions paraît pouvoir servir indéfiniment.

**Emploi du picrate de potasse dans les projectiles creux (1).**

M. Crace-Calvert, dans une leçon intéressante sur le phénol, sa préparation, ses propriétés et ses applications, relate que le picrate de potasse a été employé en grande quantité dans ces dernières années, par M. Whitworth, pour charger les bombes destinées à détruire les cuirasses des vaisseaux de guerre.

Lorsque les projectiles ainsi préparés frappent les plaques de fer ou d'acier, la force vive dont ils sont animés par suite de l'énorme vitesse avec laquelle ils ont été lancés par le canon, est instantanément convertie en chaleur et les projectiles se trouvent portés à la température du rouge naissant. Cette chaleur détermine l'inflammation du picrate de potasse, et le dégagement subit d'une énorme quantité de gaz et de vapeur peut provoquer une explosion des plus violentes et des plus désastreuses.

**Nouvelle poudre à canon, par M. HAHN (2).**

Cette poudre est composée avec 357,5 parties de chlorate de potassium, 168,3 parties de sulfure d'antimoine, 18 parties de charbon, 46 parties de blanc de baleine.

On peut la transporter sans danger d'explosion, si on a soin de ne mêler qu'au moment de s'en servir, le chlorate de potassium (46 parties)-aux autres substances (29 parties).

(1) *Chemical News*, décembre 1867, n° 421, p. 320.

(2) *Deutsche Industriezeitung*, n° 5, p. 43.

**Sur le dinitronaphtol, matière colorante jaune dérivée de la naphthaline, par M. BRIMMEYER (1).**

MM. Perkin et Church ont fait voir que par l'action du nitrite de potassium sur les sels de naphtylamine, il se produit de l'azonaphtyl-diamine, substance très-belle, cristallisant en aiguilles d'un jaune orangé, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine : sa solution prend, au contact des acides, une belle couleur violette, que les alcalis ou l'eau même ramènent à l'orangé. M. Chapman a, depuis, étudié également cette action, sans arriver à des résultats extrêmement nets.

M. Martius réussit à préparer une matière colorante très-belle, actuellement fabriquée sur une grande échelle, en partant de ces mêmes données. Il l'obtient en ajoutant à une solution acide, étendue, de chlorhydrate de naphtylamine une solution faible de nitrite de potassium, jusqu'à ce que l'addition d'un alcali détermine dans la liqueur un précipité rouge (diazamidonaphtol). Aussitôt que la transformation totale de la naphtylamine en diazonaphtol,  $C^{10}H^6Az^2$ , est effectuée, on ajoute au mélange une quantité convenable d'acide nitrique et on chauffe jusqu'à l'ébullition (2). Le naphtol à l'état naissant est immédiatement transformé par l'acide nitrique en dinitronaphtol : la réaction commence déjà à 50°, un abondant dégagement de gaz se manifeste, et le nouveau corps vient, sous la forme d'une masse spongieuse et cristalline, surnager la liqueur. Le dinitronaphtol  $C^{10}H^6(AzO^2)^2O$ , ainsi préparé, est dans un état de pureté assez grand ; on l'obtient absolument pur en le faisant cristalliser dans l'alcool ou en le transformant en sel ammoniacal.

Le dinitronaphtol est presque insoluble dans l'eau bouillante, difficilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine ; c'est un acide énergique, qui décompose aisément les carbonates ; ses différents sels se préparent par la saturation directe de l'acide, ou par double décomposition : ce sont des corps orangés ou couleur de minium. Le sel ammoniacal que l'on emploie pour la purification de l'acide, est préparé avec l'ammoniaque caustique faible ; la solution filtrée bouillante est précipitée par le sel ammoniac : on obtient ainsi un beau précipité orangé de dinitronaphtate d'ammonium ; ce sel, recristallisé dans l'eau bouillante, se dépose à l'état de fines aiguilles, renfermant

(1) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXXVII, p. 165.

(2) On sait par les travaux de M. Griess qu'il se forme, dans ces conditions, du naphtol  $C^{10}H^8O$ , et qu'en même temps il se dégage de l'azote. Ch. L.



une molécule d'eau qu'il perd à 110°. M. Martius a préparé les divers sels du dinitronaphtol ainsi que son éther éthylique.

Le dinitronaphtol est, d'après l'inventeur, une des plus belles et des plus solides matières colorantes jaunes qui existent : il teint la laine et la soie, sans mordants, en nuances variant du jaune citron au jaune d'or, très-différentes de celles que produit l'acide picrique, et qui possèdent un ton verdâtre. — Le pouvoir colorant du dinitronaphtol est extrêmement intense : 1 kilogramme de la combinaison sodique ou calcique (qui constitue le produit commercial) suffit pour teindre 200 kilogrammes de laine en jaune intense.

Le dinitronaphtol est isomérique avec le corps nitré dont la préparation a été indiquée naguère par M. Newton et par M. Knab.

**Sur l'emploi du sulfate de sodium dans la teinture,  
par M. SALOSCHIN (1).**

En Angleterre et en Allemagne, on emploie sur une large échelle le sulfate de sodium comme auxiliaire de la teinture ; mais jusqu'ici le rôle de cet agent a été peu étudié ; l'auteur vient combler cette lacune.

Tout d'abord, le sel de Glauber agit comme tous les sels solubles, en augmentant la densité de l'eau et, par conséquent, en élevant son point d'ébullition : cette propriété est d'un certain intérêt pour quelques couleurs ; le violet d'aniline, par exemple, donne des nuances plus ou moins rouges ou bleues, selon le degré du bain de teinture.

Lorsqu'on teint en présence d'acide sulfurique, le sulfate de sodium agit d'une façon spéciale : il s'empare de cet acide pour former un bisulfate ; le bain conserve donc son acidité tout en ne renfermant pas d'acide libre, avantage précieux pour les tissus mélangés de coton.

On sait que les bois rouges, l'orseille, la fuchsine, etc., ne teignent les tissus qu'avec grande difficulté, en présence d'un acide ; l'emploi du sel de Glauber permet de lever cette difficulté ; il agit, dans ce cas, de deux façons : il s'empare de l'acide libre pour former du bisulfate, et en même temps il détermine la précipitation de la matière colorante. (On sait qu'il partage cette propriété avec le sel marin, l'acétate de sodium, etc.)

Dans la teinture des laines filées, il arrive fréquemment que les laines se feutrent par les changements successifs de température qu'amène le travail de la teinture, lorsqu'on est obligé de les sortir du bain

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, p. 44.

pour le charger d'une nouvelle quantité de couleur. L'emploi du sulfate de sodium est très-avantageux dans ce cas : on prépare le bain avec une forte quantité d'acide et de couleur; la présence de l'acide empêche la couleur de monter, mais par l'addition successive de sulfate de sodium, on débarrasse le bain de cet acide libre et on permet à la couleur de se fixer sur la laine ; il est ainsi très-facile de *nuancer*.

On se sert encore avantageusement du sel de Glauber en le mélangeant à la matière colorante, avant le commencement de la teinture; la couleur est précipitée partiellement, et il ne s'en dissoudra de nouvelles portions que quand celles qui sont en solution auront été absorbées par la fibre textile : on réussit ainsi facilement à produire des teintures unies, qui sont très-difficiles lorsque la matière colorante a une puissante affinité pour la fibre; outre les couleurs d'aniline, ce cas est applicable au carmin d'indigo. La pratique a, du reste, fait connaître des faits analogues aux teinturiers, lorsqu'il s'est agi de teindre le bleu d'aniline soluble; il a été promptement constaté qu'on ne pouvait teindre des bleus unis qu'au moyen de solutions neutres ou très-légèrement alcalines, sauf à aviver après teinture, dans un bain acide.

Le sel de Glauber peut être remplacé par diverses autres substances dans la plupart de ces emplois; le sulfate de magnésium, de potassium, le chlorure de sodium, etc., jouissent de propriétés analogues; le prix de chacune de ces substances guidera le teinturier. Remarquons seulement que quant au chlorure de sodium, il n'agira jamais que comme précipitant et ne pourra pas servir à neutraliser l'action d'un acide libre.

**Recherche de l'aniline en présence de la toluidine,  
par M. ROSENSTHIEHL (1).**

On sait que le chlorure de chaux donne avec l'aniline une coloration bleue et avec la toluidine une coloration brune : lorsque les deux bases sont mélangées, cette dernière coloration masque la première; mais si l'on ajoute de l'éther au mélange, il s'empare de la matière colorante brune et laisse alors apercevoir la coloration bleue de la dissolution de chlorure de chaux.

Lors donc qu'on a à rechercher l'aniline en présence de la toluidine, il est convenable de dissoudre les alcaloïdes dans l'éther, d'étendre cette solution de son volume d'eau, puis d'y verser goutte à goutte du

(1) *Deutsche Industriezeitung*, n° 11, p. 108.

chlorure de chaux : si la solution aqueuse se colore en bleu, on conclura à la présence de l'aniline.

**Composition du bleu d'aniline soluble, par M. NASCHOLD (1).**

Le bleu d'aniline soluble est produit par l'action de l'acide sulfurique concentré ou des bisulfates alcalins sur le bleu ordinaire. On a jusqu'ici admis que la modification soluble était due à la formation d'un corps sulfoconjugué analogue à l'acide sulfindigotique ; mais aucune analyse n'était venue confirmer cette hypothèse. L'auteur s'est assuré qu'il en est bien ainsi et que le bleu d'aniline soluble est constitué par une telle combinaison. La substance qu'il a analysée a pour formule



et dérive du bleu de toluidine



elle renfermait une certaine quantité de soude combinée à l'acide bleu.

Pour distinguer le bleu d'aniline soluble du carmin d'indigo, avec lequel il présente de grandes analogies, l'auteur se sert d'une solution de soude caustique, qui transforme promptement à l'ébullition le carmin d'indigo, tandis qu'elle n'attaque que difficilement le bleu d'aniline. L'acide acétique ajouté aux deux produits, après la réaction, ne détermine plus dans le carmin d'indigo qu'une coloration verdâtre, plus fréquemment rouge, tandis qu'avec le bleu d'aniline la coloration bleue reparait immédiatement.

**Teinture des fils de coton en vert solide, par M. GEBAUL (2).**

Le vert au plombate de chaux est d'origine anglaise : on le doit à M. J. Mercer ; son application est généralement très-simple, mais pour la teinture des fils, il présente certaines difficultés, et il n'est pas rare d'avoir des fils mal unis ou tachés.

L'auteur recommande d'opérer de la façon suivante : les fils (12 kilos 300), bien dégraissés et lavés, sont teints en bleu solide, à la cuve froide, jusqu'à la nuance voulue, puis lavés.

On prépare le plombate de chaux en mélangeant la dissolution d'un milligramme d'acétate de plomb avec le lait de chaux provenant de

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXXXVII, p. 357.

(2) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 4, p. 36.

4 kilogr. de chaux vive; ces deux produits sont mélangés pendant un certain temps, puis on étend d'eau et on laisse déposer; la solution claire (A) est décantée et mise à part; sur le résidu, on verse de nouveau de l'eau, on agite bien et on plonge les fils dans le bain trouble, on les laisse pendant la nuit; le lendemain matin, on les retire, on les lave, puis on les manœuvre pendant quelques heures dans le bain clair (A).

Quand le mordantage en plomb est terminé, on porte les fils, sans les laver, dans une cuve pleine d'eau froide et assez grande pour qu'on puisse les manœuvrer avec facilité; on y verse la solution de 500 grammes de chromate neutre de potassium, et on teint très-promptement; puis on retire les fils, on ajoute au bain 500 grammes d'acide sulfurique et on manœuvre de nouveau les fils pendant quelques instants; enfin on porte rapidement à l'eau et on lave.

L'important dans cette opération est d'agir avec la plus grande rapidité possible, parce que l'acide chromique mis en liberté attaque promptement l'indigo, et donne par conséquent des taches. C'est pourquoi la cuve dans laquelle on opère doit être très-grande, afin qu'on puisse aisément y manœuvrer les fils et permettre à l'acide de les pénétrer uniformément; si ce résultat n'est pas atteint, la chaux reste fixée sur la fibre, par places, et produit ainsi des taches auxquelles plus tard il serait impossible de remédier.

**Examen d'une soie d'origine française et d'une soie d'origine japonaise, relativement à leur aptitude à prendre la teinture,**  
par M. E. CHEVREUL (1).

Les deux échantillons sur lesquels a opéré M. Chevreul ont tous les caractères d'authenticité.

L'organsin d'origine française était jaune, la soie d'origine japonaise était grisâtre, évidemment moins belle.

On a décreusé les deux soies dans les mêmes conditions, puis on a teint deux échevaux du même poids de chacune avec de la cochenille, du bois de Campêche, du bois du Brésil, de la gaude et de l'acide sulfoindigotique; enfin chaque couleur a été soumise au débouilli, c'est-à-dire à l'action de solutions bouillantes d'alun et de savon.

M. Chevreul résume ainsi ses essais :

« Évidemment, la soie d'origine française donne à la teinture des résultats supérieurs à ceux de la soie d'origine japonaise, mais évi-

(1) *Comptes rendus*, t. LIV, p. 697 (1867).

déjà, comment encore la différence est trop faible pour justifier ce qu'on a pensé, ce qu'on a dit de la mauvaise qualité de la dernière relativement à la teinture; car je ne doute pas que des étoffes de soie d'origine française, qui ont été acceptées comme bonnes, n'étaient pas supérieures à la soie japonaise qui a été l'objet de mon examen »

**Conservation des œufs par dessiccation, par M. Ch. LAMONT (1).**

Le contenu des œufs est versé dans une longue auge demi-cylindrique, qui peut être recouverte par un couvercle également demi-cylindrique. Un axe sur lequel sont implantés verticalement des disques métalliques peut descendre dans l'auge, et par sa rotation mélange le blanc et le jaune des œufs et les convertit en une masse homogène.

La rotation continuant, l'axe est élevé avec ses disques et soumis à un courant d'air chaud, qui dessèche rapidement la matière adhérente aux disques. Ces derniers sont alors mis en contact avec des râcles, qui détachent la matière desséchée sous forme de petites écailles ou granules qui présentent une apparence comme cristalline. L'axe redescend dans l'auge, les disques s'y recouvrent d'une nouvelle quantité de matière qui à son tour est desséchée et détachée des disques.

La substance des œufs ainsi desséchée se conserve indéfiniment en conservant la saveur et les autres propriétés des œufs frais. Pour l'usage, on y ajoute de l'eau tiède et l'on agite jusqu'à production d'une solution homogène.

44 œufs fournissent, en moyenne, 453 grammes de substance sèche.

100 douzaines d'œufs ainsi desséchés n'occupent plus qu'un volume de 1 pied cube (28 litres et demi).

**Utilisation des jaunes d'œufs, par M. THOMAS (2).**

On connaît un certain nombre d'emplois pour les jaunes d'œufs; mais depuis que l'industrie de l'impression consomme de l'alumine en quantités considérables, ces emplois sont devenus insuffisants, et bien souvent on est obligé de jeter les jaunes.

M. Thomas, se basant sur ce fait qu'ils renferment environ 20 p. % de matières azotées ou phosphorées et 28 p. % de corps gras, propose de les traiter dans le but d'en retirer ces diverses substances.

Pour en extraire les corps gras, il soumet le jaune à l'action du sul-

(1) *Chemical News*, décembre 1867, n° 421, p. 323.

(2) Brevet n° 78125.

fure de carbone ou de la benzine, et retire par la distillation de ces dissolvants un mélange d'acides gras et de graisses qui peuvent être utilisés dans la fabrication des savons ou des bougies. Le résidu de ce traitement renferme tous les corps azotés et phosphorés, et peut servir avantageusement comme engrais puissant.

*Fabrication de la céruse, par M. M. FELL, de New-York (1).*

100 parties de carbonate de baryum et 152 parties de sulfate de plomb sont mélangées dans un vase convenable et amenées par l'addition d'eau à l'état de pâte liquide, puis chauffées à 70° pendant 3 à 6 heures : le mélange, brassé pendant toute la durée de l'opération, se trouve, après ce laps de temps, complètement transformé en sulfate de baryum et carbonate de plomb.

*Nota.* — Les auteurs n'indiquent aucun moyen de séparer ces deux substances l'une de l'autre : il est probable qu'ils proposent l'emploi de leur mélange, et que celui-ci possède, en partie du moins, les propriétés couvrantes de la céruse, propriétés qui font si malheureusement défaut au sulfate de baryum.

*Sur une nouvelle méthode de grillage des minerais, spécialement des pyrites, par MM. WHEPLEY et Fr. STORER (2).*

Les minerais passent d'abord par deux appareils mécaniques, le broyeur et le pulvérisateur, qui les réduisent en poussière excessivement ténue. Ces deux machines présentent comme caractère particulier la grande rapidité (1000 à 3000 tours par minute) avec laquelle on les fait fonctionner. Le pulvérisateur agit sous l'influence d'un ventilateur, puisque c'est le courant d'air qui est chargé d'enlever la poussière fine et de la déposer dans des chambres. Dans cet appareil, les corps faibles et cassants sont seuls pulvérisés, tandis que les corps ductiles sont réduits en grains ou en lamelles. Aussi propose-t-on l'application de ce principe pour le traitement du cuivre natif du Lac Supérieur, en vue de sa séparation de sa gangue terreuse. Le système de grillage de MM. Whelpley et Storer exige que le combustible soit également réduit en poussière extrêmement fine.

Le grillage du minerai pulvérisé s'opère dans une tour ou cheminée d'oxydation.

Cette tour a 7 à 10 mètres de hauteur et est construite en briques

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1866, n° 6, p. 55.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. CII, nov. 1867, p. 362.

réfractaires. Elle est à doubles parois, laissant entre elles un petit intervalle dans lequel peut circuler l'air. La forme de la tour est conique ; le diamètre à la base est de  $1 \frac{1}{3}$  à 2 mètres et de 1 mètre à  $1 \frac{1}{4}$  mètre au sommet. Ce sont en réalité 2 cônes emboîtés l'un dans l'autre. La base de la cheminée plonge dans un réservoir d'eau. Le sommet est fermé et se trouve en communication avec un grand ventilateur.

Tout près et placées symétriquement, se trouvent les tuyères par lesquelles entre par le haut du gaz combustible. Le grand ventilateur insuffle dans la cheminée, avec l'air, un mélange de poussières de pyrites et de houille. Ces poussières s'allument au contact des flammes, surtout des tuyères, et produisent une combustion des plus intenses. On le conçoit, en considérant l'énorme surface que le combustible présente à l'air. Une colonne de feu remplit de haut en bas la cheminée presque entière ; les parois sont chauffées au rouge vif et il se développe une chaleur extraordinaire. Ce mode de combustion pourra recevoir de nombreuses applications. Pour donner une idée de la haute température qui règne dans cette tour de combustion, les auteurs rapportent qu'une barre de fer doux, introduite à environ 4 mètres au-dessous du sommet de la cheminée, se trouva chauffée au rouge blanc au bout de 30 secondes et se plia comme de la cire, quoiqu'elle eût 2 centimètres et demi de diamètre. Suivant qu'on insuffle plus ou moins d'air avec le minerai et le combustible, on peut rendre à volonté l'atmosphère de la cheminée soit oxydante, soit réductrice.

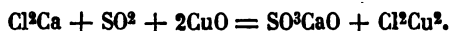
Le grillage des pyrites exige une température qui ne soit pas trop haute (pour éviter la fusion des sulfures de fer ou de cuivre) et un bon accès d'air. Lorsque les parois de la cheminée sont fortement chauffées, on peut beaucoup diminuer et même quelquefois supprimer le combustible.

Le soufre et le métal sont rapidement oxydés. Les oxydes tombent dans le bassin d'eau à la base de la cheminée, tandis que les gaz sulfureux, etc., traversent une série de chambres, situées au-dessus du bassin d'eau et communiquant par la partie inférieure avec le bas de la cheminée.

La marche des gaz est facilitée par l'action d'un ventilateur aspirant, dont les palettes battent l'eau et produisent une pluie fine, abondante, qui précipite les poussières métalliques et contribue à la condensation du gaz acide sulfureux. Les dernières traces de ce gaz peuvent facilement être absorbées par une pluie de lait de chaux.

Lorsqu'on grille des pyrites cuivreuses, on remplit le bassin, au lieu

d'eau pure, avec une solution de sel marin et de chlorure de calcium. On provoque ainsi la transformation de l'oxyde cuivrique en oxyde cuivreux, ou plutôt en chlorure cuivreux, d'après la réaction suivante :



Le magma de sulfate de chaux et de chlorure cuivreux est traité par l'acide hydrochlorique chaud, qui dissout le chlorure cuivreux et le laisse déposer par le refroidissement; mais par la présence du sel marin, on facilite la solubilité du sel cuivreux.

Le minerai grillé déposé au fond de la liqueur est amené par une vis d'Archimède dans une fosse, d'où on le relève de temps à autre. Il est exempt de cuivre, mais renferme assez souvent un peu de pyrite ou de sulfure métallique non oxydé, dont on peut achever le grillage en le faisant de nouveau passer par la cheminée, si la teneur en métal en vaut la peine. Il arrive fréquemment aussi que le chlorure cuivreux est accompagné de quantités du reste petites et variables de chlorure ferreux. Pour s'en débarrasser, on ajoute à la liqueur une quantité proportionnelle d'oxyde cuivrique, qui précipite le fer à l'état d'oxyde ferrique :



La solution cuivreuse exempte de fer est précipitée par un lait de chaux, qui régénère le chlorure de calcium, et l'oxyde de cuivre lavé et séché est soumis à la réduction. [Il serait peut-être plus avantageux de précipiter le cuivre de la solution ferreuse, par du fer métallique, afin d'obtenir du cuivre de cémentation. E. K.]

Les pyrites aurifères perdent facilement leur soufre par ce mode de grillage et offrent l'or dans un état divisé très-avantageux pour l'amalgamation.

Les auteurs croient ce procédé bien plus avantageux et moins coûteux que les autres modes de traitement des minerais de cuivre.

E. K.

#### Moules pour la galvanoplastie, par M. KNESS (1).

Pour les objets de grande dimension, la gutta-percha, qui rend de si grands services à la galvanoplastie, ne peut que difficilement servir au moulage. L'auteur recommande le mélange suivant : 6 parties de cire blanche, 2 parties d'asphalte, 2 parties de stéarine et 1 partie de suif sont fondues ensemble. Quand le mélange est devenu parfaitement

(1) *Deutsche Industriezeitung*, 1868, n° 1, p. 8.



homogène, on y ajoute du noir de fumée jusqu'à ce que le tout soit devenu d'une belle couleur noire : enfin, pour donner à la masse plus de corps, et l'empêcher d'adhérer au modèle, on l'additionne d'une petite quantité de plâtre, finement pulvérisé.

Les modèles sont recouverts d'une légère couche d'huile, puis on coule la composition, en ayant soin de ne pas l'employer trop chaude, parce qu'elle adhérerait au modèle. Après le refroidissement, les modèles se détachent très-facilement de l'original.

**Sur la fabrication de la verrerie chimique, par M. J. S. STAS (1).**

On sait que le verre, avec lequel se fabriquent ordinairement les cornues, ballons, etc., employés dans les laboratoires, cède aux acides nitrique et hydrochlorique bouillants, des traces des bases qu'il contient. Au contraire, le verre de Bohême qualifié de réfractaire, et en général les verres ne renfermant point d'alumine, mais un excès de silice, résistent presque indéfiniment à l'action des acides bouillants.

Les verres réfractaires sont, par contre, très-difficiles à travailler et il faut des ouvriers extrêmement habiles pour en fabriquer des vases d'une certaine grandeur. M. Stas constata d'abord qu'un verre à base de chaux et de soude, mais renfermant un excès de silice, est aussi peu attaquable que le verre de Bohême proprement dit, qui est à base de potasse et de chaux. Tenant compte de ce fait, qu'un mélange d'équivalents égaux de carbonates de potasse et de soude est bien plus fusible que chacun de ces carbonates pris isolément, M. Stas fit faire, dans une verrerie, des essais pour remplacer dans le verre réfractaire une partie de la potasse par la soude.

Un verre très-réfractaire et inattaquable par les acides, à base de chaux et de potasse doit renfermer :

|         |        |
|---------|--------|
| Silice  | 75,00  |
| Potasse | 15,00  |
| Chaux   | 10,00  |
|         | <hr/>  |
|         | 100,00 |

En remplaçant la moitié du potassium par son équivalent de sodium, on doit avoir :

|         |        |
|---------|--------|
| Silice  | 75,00  |
| Potasse | 7,70   |
| Soude   | 5,00   |
| Chaux   | 10,30  |
|         | <hr/>  |
|         | 100,00 |

(1) *Chemical News*, janvier 1868, n° 422, p. 1.

Dans un pareil verre, les bases sont dans le rapport des équivalents de la chaux, de la potasse et de la soude.

On fit usage de sable blanc employé dans la fabrication du cristal, de carbonate de potasse aussi pur que le fournissent les fabriques anglaises, de bicarbonate de soude et de marbre blanc, le tout bien pulvérisé. Les matières, employées en quantités déterminées, furent mélangées intimement avec 10 à 12 % de leur poids d'acide arsénieux et introduites dans des creusets très-réfractaires, où on les porta à une température assez élevée pour obtenir un verre bien fondu et capable d'être travaillé. L'addition d'une si énorme quantité d'acide arsénieux avait été faite par le directeur de la verrerie, dans le but, disait-il, de faciliter la fusion. M. Stas avoue qu'il n'en peut concevoir la raison. Du reste, cette addition d'acide arsénieux n'eut d'autre inconvénient que de donner lieu au dégagement d'un torrent de vapeurs délétères, car l'analyse démontra que le verre produit ne retenait pas trace d'acide arsénieux.

Opérant avec des proportions convenables, on fondit en deux fois d'assez fortes quantités de verre. Ce verre fut travaillé en ballons à longs cols, en petites fioles, en cylindres, etc. Le plus grand ballon qu'un ouvrier très-adroit parvint à souffler, pouvait contenir environ 4 litres; la capacité des autres ballons variait de 1 à 3 litres. L'épaisseur des parois de la sphère était encore assez forte pour résister à la traction occasionnée par le retrait que présentent les nitrates en se solidifiant après leur fusion ignée.

Le verre avait un reflet jaunâtre; il était extrêmement dur, peu élastique et aussi peu hygrométrique que le meilleur verre réfractaire de Bohême.

M. Stas analysa des fragments de ballon, provenant de deux fusions différentes, après qu'ils eurent servi à ses expériences.

Ils contenaient :

|         | I           | II          |
|---------|-------------|-------------|
| Silice  | 76,4        | 77,3        |
| Potasse | 7,1         | 6,2         |
| Soude   | 5,9         | 6,5         |
| Chaux   | 10,6        | 10,0        |
|         | <hr/> 100,0 | <hr/> 100,0 |

Dans ces analyses on détermina directement la silice, la potasse et la chaux. La soude fut dosée par différence. Le verre contenait en outre des traces d'alumine, provenant des creusets. Cette alumine ne fut pas pesée : les nombres exprimant les % de soude sont par conséquent un peu trop forts.

E. K.

**Enduit pour les cristallisoirs en fer, par M. J. STINDE (1).**

La pratique a fait connaître à tous les chimistes industriels l'influence que la grandeur, la forme et la profondeur des cristallisoirs exercent sur la nature des cristaux : une importance au moins égale doit être attachée à la nature des matériaux qui servent à la construction des cristallisoirs.

Le bois doit presque toujours être rejeté lorsqu'il s'agit de substances présentant une certaine valeur, parce qu'au bout d'un certain temps ses joints cèdent à la pression des liquides et donnent lieu à des uites qu'on ne peut que difficilement arrêter.

Le fer est utilisé dans la majeure partie des cas où l'on a à faire à des solutions neutres ou alcalines; mais comme il est presque impossible d'empêcher l'oxydation de ce métal et, par suite, la coloration du liquide, on a dû rechercher un moyen d'éviter cet inconvénient, qui fréquemment s'oppose à l'emploi des cristallisoirs en fer.

L'auteur, après avoir examiné les différents enduits connus, a dû y renoncer; mais il préconise l'emploi de la peinture au minium de fer (peroxyde de fer et alumine); les vases recouverts de cet enduit ont servi pendant plus d'un an à opérer la cristallisation de salpêtre, de sulfate de potassium, de chlorure ou de nitrate de baryum, sans que les produits obtenus aient été le moins du monde colorés.

On applique cet enduit sur les parois de fer, nettoyées à la pierre ponce, puis parfaitement séchées; l'enduit lui-même est préparé en mélangeant le minium de fer, bien pulvérisé, avec de l'huile de lin rendue siccativante par le manganèse.

**Sur la régénération du soufre des mares de soude, par M. A. SCHEURER-KESTNER (2).**

L'auteur, dans cette notice historique, donne les détails qui suivent sur les différents procédés mis en usage aujourd'hui pour la régénération du soufre.

Cette industrie a pris naissance en Allemagne. Le problème était partiellement résolu dans ses différents détails par les recherches antérieures des chimistes, et la question était circonscrite dans l'étude des trois points suivants :

(1) *Dingler's Polyt. Journ.*, t. CLXXXII, p. 346, et *Hamburger Gewerbeblatt*, 1867, n° 43.

(2) *Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse. Février 1868.*

1° L'application convenable de l'oxydation par l'air, de manière à obtenir des composés qui, traités par un acide, ne dégagent pas de gaz et n'exigeassent qu'une molécule d'acide pour la précipitation de plusieurs molécules de soufre;

2° L'emploi des résidus du chlorure de chaux, soit comme principe acide, soit comme sels métalliques capables de fixer le soufre ou encore de le précipiter;

3° L'extraction, la purification et la fusion du soufre brut précipité.

Les travaux de MM. Losh (1852), Noble, Townsend et Walker (1860) avaient porté sur la première question; ceux de MM. Townsend et Walker, sur la seconde combinée avec la première; enfin la troisième n'avait pas encore été abordée. Tel était l'état des recherches à ce sujet, lorsque MM. Guckelberger et Schaffner arrivèrent au but, en traitant les marcs de soude oxydés, par l'acide chlorhydrique (1).

De là à l'emploi des résidus du chlorure de chaux en place d'acide chlorhydrique, il n'y avait plus qu'un pas à faire; il suffisait de suivre la voie tracée par MM. Townsend et Walker dans leur brevet de 1860, et dont voici quelques extraits :

... Pour retirer le soufre, on mélange la solution de sulfure de calcium que nous appellerons *liqueur non oxydée* (provenant de l'oxydation par l'air des marcs de soude) avec du chlorure de manganèse provenant de la préparation du chlore. — On peut alors obtenir à volonté, suivant les proportions employées, soit du soufre, soit un mélange de soufre et de sulfure de fer, soit encore un mélange de soufre, de sulfure de fer et de sulfure de manganèse. — Le sulfure de manganèse est brûlé dans des fours semblables à ceux des pyrites; et le résidu, contenant une forte proportion de manganèse, peut être utilisé dans la préparation du chlore.

L'usine de Dieuze a rendu ce procédé tout à fait pratique en y apportant certains perfectionnements dus aux recherches de MM. Kopp et Hofmann.

Les premières recherches de MM. Guckelberger et Schaffner datent de l'année 1858.

M. Schaffner a fabriqué dans l'usine d'Aussig, en 1866, plus de huit mille quintaux (400,000 kil.) de soufre pur, préparé par le procédé suivant :

La première oxydation a lieu en grands tas; la masse est lessivée;

(1) L'auteur cite des lettres de M. le professeur Buff de Giessen et de M. Schaffner, lettres qui établissent la priorité de l'emploi de ce procédé en faveur de MM. Guckelberger et Schaffner.

les résidus, laissés dans les bassins de lixiviation, sont soumis à l'action des gaz provenant des foyers de la fabrique, avant que ceux-ci se rendent dans la cheminée. Ces gaz, composés d'acide carbonique, de vapeur d'eau et d'air en excès, produisent une oxydation très-prompte; on lessive à nouveau et on recommence cette opération une seconde fois. Les liquides obtenus sont traités par l'acide chlorhydrique, et le soufre, lavé, est fondu dans l'appareil à haute pression.

En résumé, le procédé généralement employé consiste aujourd'hui à faire agir l'air sur les marcs de soude (1) de manière à provoquer la formation de polysulfures et d'hyposulfites. A Dieuze, cette oxydation est activée par une adjonction de sulfure métallique.

Les marcs oxydés fournissent une dissolution sulfurée qui est traitée, soit par l'acide chlorhydrique, soit par les résidus de la fabrication du chlore. Enfin le soufre précipité est purifié et fondu par le procédé de M. Schaffner.

Au point de vue théorique, c'est M. Losh qui, le premier, a cherché à tirer parti de l'action de l'air sur les marcs. (Brevet de 1852.)

MM. Guckelberger et Schaffner ont déterminé les conditions les plus favorables à la transformation des marcs par l'air.

Enfin MM. Townsend et Walker (brevet de 1860), et l'usine de Dieuze, ont appliqué les résidus du chlorure de manganèse à la décomposition des marcs oxydés.

On doit aussi à M. Schaffner l'invention de la fusion du soufre à haute pression. L'appareil de M. Schaffner est une des parties essentielles de tout procédé d'extraction du soufre des marcs; en effet, le soufre brut obtenu est très-chargé d'impuretés et principalement de sulfate de chaux; impuretés que la méthode de M. Schaffner éloigne complètement.

#### Sur un moyen rapide de reconnaître la présence de l'alcool amylique dans l'alcool (2).

On sait que pour beaucoup d'usages il est important d'avoir entre les mains de l'alcool absolument privé d'huile de pommes de terre (fuseloel); cela est indispensable, notamment, pour la parfumerie et pour la fabrication des liqueurs.

(1) M. Mond active beaucoup l'oxydation en faisant passer l'air dans les résidus placés dans les bacs de lixiviation au moyen d'une pompe; mais cette opération ne réunit que sur les marcs très-poreux, tels que les produisent certaines usines anglaises.

(2) Dingler's *Polytechn. Journ.*, t. CLXXVII, p. 88.

Le moyen suivant paraît très-pratique : l'alcool à essayer est étendu de son volume d'éther rectifié, puis le tout est additionné d'un égal volume d'eau ; l'éther, tenant en dissolution l'alcool amylique, vient surnager le liquide ; on le recueille et on le soumet à l'évaporation. Si l'alcool à essayer renfermait de l'alcool amylique, on obtiendra ce dernier comme résidu et on le reconnaîtra d'une façon certaine à son odeur caractéristique.

**Moyen de reconnaître la présence de l'acide butyrique dans la glycérine et de l'extraire de cette substance,**  
par M. PERUTZ (1).

Pour reconnaître la présence de l'acide butyrique dans la glycérine, il suffit de mélanger la glycérine concentrée avec de l'alcool fort et de l'acide sulfurique à 66° : il se forme immédiatement de l'éther butyrique, facile à reconnaître à l'odeur d'ananas qu'il possède.

Pour retirer les quantités souvent notables d'acide butyrique qui existent dans la glycérine, l'auteur propose de traiter par l'alcool le charbon animal qui a servi à la décoloration de ce produit (avant la régénération de ce charbon) ; l'acide butyrique, à l'état de butyrate de calcium, retenu dans les filtres à charbon, est dissous par l'alcool et peut alors servir soit à la préparation de l'éther butyrique, soit à la fabrication de l'acide butyrique.

Comme les graisses renferment fréquemment d'assez fortes proportions d'acide butyrique et que bien des fabriques transforment journellement jusqu'à 40,000 kilogr. de graisses, il est avantageux d'utiliser ce procédé alors même qu'elles ne renfermeraient qu'un quart à un demi p.  $\frac{1}{100}$  d'acide butyrique.

**Action de l'eau de mer sur certains métaux et alliages,**  
par MM. CRACE-CALVERT et B. JOHNSON (2).

Les expériences entreprises par les auteurs présentent un intérêt réel, en raison des changements survenus dans la construction des vaisseaux ; nous extrayons de leur mémoire les faits principaux renvoyant le lecteur, pour plus de détails, à leur travail original.

Divers métaux ont été immergés pendant un mois dans un même volume d'eau de mer ; après ce laps de temps, on les a retirés, nettoyés avec soin et pesés : la perte subie par un mètre carré de chaque

(1) Dingle's Polyt. Journ., t. CLXXXVII, p. 258.

(2) Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse. Mars 1868, p. 138.

métal, au contact de 100 litres d'eau de mer, est indiquée par les chiffres suivants :

|                   |        |          |
|-------------------|--------|----------|
| Acier             | 29,16  | grammes. |
| Fer               | 27,37  | —        |
| Cuivre pur        | 12,96  | —        |
| Cuivre brut       | 13,85  | —        |
| Zinc              | 5,66   | —        |
| Fer galvanisé     | 1,12   | —        |
| Étain en masses   | 1,45   | —        |
| Étain en feuilles | 1,45   | —        |
| Plomb pur         | trace. |          |
| Plomb ordinaire   | trace. |          |

Ces expériences ont été répétées sur une plus large échelle, et en opérant dans la mer même :

Des plaques de 40 centimètres carrés ont été plongées dans la mer, pendant un mois, suspendues par une corde de chanvre à une pièce de bois, pour éviter toute action galvanique entre les plaques et le support. Les chiffres suivants indiquent le poids du métal attaqué :

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Acier           | 105,31 |
| Fer             | 99,30  |
| Cuivre          | 29,72  |
| Zinc            | 34,34  |
| Fer galvanisé   | 14,42  |
| Plomb pur       | 25,69  |
| Plomb ordinaire | 25,85  |

L'action, beaucoup plus énergique dans ce cas que lorsque les auteurs ont opéré dans leur laboratoire, tient à ce que le métal est exposé à l'action constamment renouvelée de l'eau de mer, et à ce que le mouvement incessant de cette eau détermine un frottement énergique contre la plaque. Les pertes de poids subies par le plomb proviennent, en effet, non d'une dissolution de ce métal, mais d'un simple entraînement mécanique.

Il résulte de ces faits :

1° Que l'acier est le métal qui souffre le plus de l'action de l'eau de mer;

2° Que le fer galvanisé résiste beaucoup mieux que le fer ordinaire;

3° Que le plomb est inattaqué.

MM. Calvert et Johnson ont étudié également l'action de l'eau de mer sur différents bronzes, et ils ont trouvé que, tandis que dans un bronze renfermant 50 parties de cuivre et 50 parties de zinc, la perte totale est de 11,647, dont 10,537 en zinc, dans un bronze renfermant 62 cuivre; 37 zinc, 1 fer et plomb, la perte totale n'est que de 6,691 (0,501 fer, 2,697 cuivre, 3,493 zinc); et que dans un bronze renfer-

mant 50 cuivre, 48 zinc, 2 étain, la perte totale est de 10,882 (0,365 étain, 7,04 cuivre, 3,477 zinc).

Ainsi, le cuivre est préservé par le zinc; mais la présence d'un autre métal modifie ces conditions; l'étain préserve le zinc, mais facilite l'action de l'eau de mer sur le cuivre.

Le peu d'action exercé par l'eau de mer sur le plomb a poussé les auteurs à examiner l'action de diverses espèces d'eaux sur ce métal. Ils ont fait réagir, pendant deux mois, 200 litres d'eaux sur un mètre carré de plomb, et ont constaté que le métal dissous était représenté par les chiffres suivants :

|                                     |         |
|-------------------------------------|---------|
| Eau de la corporation de Manchester | 2,094   |
| Eau de source                       | 1,477   |
| Eau distillée renfermant de l'air   | 110,003 |
| Eau distillée privée d'air          | 1,829   |
| Eau de mer                          | 0,038   |

C'est donc dans l'eau distillée, aérée, que le plomb souffre le plus.

A l'occasion du mémoire de MM. Calvert et Johnson, M. Kuhlmann, pharmacien à Mulhouse, rappelle les expériences faites par M. Langlois et les siennes propres, au sujet de l'influence que les conduites d'eau en plomb pourraient exercer sur la salubrité publique.

Ces conduites sont assez rapidement attaquées dans l'eau distillée aérée, ainsi que dans les eaux chargées de sulfate de calcium, de chlorure de calcium ou de carbonate de sodium, parce que, dans ces divers cas, le produit de l'attaque, qui est de l'hydrocarbonate de plomb, au lieu d'adhérer au métal, s'en détache et met à nu une nouvelle surface qui est à son tour attaquée par l'oxygène et l'acide carbonique de l'air.

Lorsque, au contraire, les eaux renferment du carbonate de calcium ou que (comme dans le cas de la Doller à Mulhouse) elles traversent des conduites en fer, elles ne renferment pas de traces de plomb, parce que l'acide carbonique et l'oxygène de l'air sont éliminés avant d'arriver au contact du plomb. Le plomb, dans le cas des eaux de rivières, se recouvre d'une mince couche de sous-oxyde de plomb, adhérente au métal et dont la présence suffit pour le garantir d'une nouvelle oxydation.

---



## BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 3 AVRIL 1909

Présidence de M. Gué.

MM. MARÉCHAL, CATY et RIVAT sont nommés membres résidents.

M. GUTHRIE, Directeur du *Mineral de la Yearra*, adresse les premiers numéros pour l'année courante du journal et informe la Société que cette publication lui sera adressée régulièrement.

M. PIERRE PÉRIE, professeur à Bologne, adresse le premier volume de ses *Leçons de Chimie organique générale et de chimie minérale*.

M. DUMAY expose ses recherches sur les combinaisons de l'acide molybdique et de l'acide phosphorique. Il donne la composition des phosphomolybdâtes jaunes de poussa et d'immolation. Il indique l'action des alcalis sur ces sels et fait connaître un procédé pour séparer l'acide phosphorique de l'acide molybdique.

M. TELLIER rend compte des expériences qu'il a entreprises avec M. FÉRET sur l'analyse des tissus végétaux et sur que les procédés pour isoler la cellulose, le maltose, l'amidon et le sucre de raisin.

M. SCHREIBER expose la composition de son nouveau composé de platine qu'il a signalé dans la dernière séance. Il fait aussi connaître la formation de l'oxychlorure de carbone par l'action de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone sur le tétrachlorure de carbone.

M. GUTHRIE expose les résultats qu'il a obtenus en traitant l'acide cyanhydrique et son tétrahydrate par la potasse. Il annonce que le cyanogène donne deux composés avec l'acide tétramolybdique seul.

M. BERNARD termine l'exposition de ses expériences sur l'analyse de l'acide molybdique.

M. JOURD'HEUX montre les produits qu'il a obtenus dans la dernière séance en traitant des sels de molybdate.

SÉANCE DU 17 AVRIL 1868

Présidence de M. Cloëz.

MM. Théodore de PURGOLD et MASSON sont nommés membres résidents.

MM. BRIVET, directeur de l'usine de Salindres, et HAEFFELY, à Mulhouse, sont nommés membres non résidents.

La correspondance imprimée contient :

*Dénaturation et utilisation des résidus de la fabrication de la soude et du chlorure de chaux à Dieuze*, par M. E. KOPP.

*Sur les applications de la nitroglycérine dans les carrières*, par M. EM. KOPP.

Le n° 18 (1868) de la *Revue des cours scientifiques*, contenant une leçon de M. LAMY sur les nouveaux métaux.

Le n° 3 du *Moniteur de la Teinture*, rédigé par M. GOUILLON.

La première livraison du tome II du *Journal de l'Agriculture*, rédigé par M. BARRAL.

M. TERREIL rend compte de ses recherches sur l'action des dissolutions salines sur les minéraux.

M. PERSONNE entretient la Société de la préparation de la méthylamine par l'action de l'ammoniaque sur l'iodure de méthyle. Pour avoir une réaction calme et ne donnant pas naissance à de la diméthylamine et à de la triméthylamine, il faut ajouter peu à peu de l'iodure de méthyle à un excès d'ammoniaque en solution alcoolique, en ayant soin de bien refroidir.

M. GAUTIER adresse une addition à sa précédente communication : le composé obtenu en traitant le chlorhydrate d'éthylcarbylamine par la potasse, présente la composition et les caractères de l'*éthyle-formamide*



M. TERREIL n'a obtenu que des résultats négatifs en cherchant à préparer le bisulfite de chlorure de carbone par le procédé de M. KOLBE.

M. BOURGOIN communique le résultat de ses recherches sur l'électrolyse de l'oxalate de potasse et de l'acide oxalique.

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

## Électrolyse de l'acide malique, par M. Edme BOURGOIN.

## I. — Malate neutre de potasse.

Lorsqu'on électrolyse une solution de malate neutre de potasse (1), le gaz qui se dégage à l'origine au pôle positif est de l'acide carbonique sensiblement pur; mais bientôt l'oxygène et l'oxyde de carbone apparaissent dans le mélange gazeux.

Voici l'analyse du gaz après 24 heures.

|                                    |       |                                 |       |
|------------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| Volume du gaz                      | 246   | } C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> | 222,2 |
| Après absorption par la potasse    | 23,8  |                                 |       |
| — — par l'acide pyrogallique       | 18    | O <sup>2</sup>                  | 5,8   |
| — — par le chlorure cuivreux acide | "     | C <sup>2</sup> O <sup>2</sup>   | 18    |
| C <sup>2</sup> O <sup>4</sup>      | 90,32 |                                 |       |
| C <sup>2</sup> O <sup>2</sup>      | 7,32  |                                 |       |
| O <sup>2</sup>                     | 2,36  |                                 |       |

La quantité d'oxygène augmente graduellement; voici la composition du gaz après 48 h.

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> | 70,8 |
| C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> | 6,3  |
| O <sup>2</sup>                | 22,7 |
| Az                            | 0,2  |

L'expérience ayant été arrêtée après 3 jours, tandis que la solution négative était très-alkaline, la solution positive était fortement acide. Cette dernière, légèrement chauffée, possédait manifestement l'odeur de l'aldéhyde; traitée par l'oxyde d'argent ammoniacal, elle donne lieu à une abondante réduction.

Afin de mettre en évidence l'aldéhyde d'une manière certaine, l'appareil électrolytique a été disposé de façon à recevoir les vapeurs qui pouvaient s'en dégager, dans une solution de nitrate d'argent ammoniacal; dans ce cas, il y a encore réduction, et si l'on prend la précaution de maintenir la solution électrolytique à une température de 40 à 50°, on peut aisément constater dans le réactif la présence de l'acide acétique. Il ne peut donc rester aucun doute sur la formation de l'aldéhyde.

Dans l'électrolyse du malate neutre de potasse, on observe un phénomène curieux: un peu au-dessous de l'extrémité inférieure de l'élec-

(1) Eau, 404; malate neutre, 142.

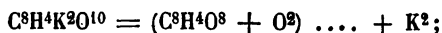
trode positif, se forme une zone fortement colorée en rouge brun et se détachant nettement du reste de la solution incolore. Voici comment on peut se rendre compte de ce fait. Dès que le courant passe, la solution devient acide au pôle positif et se sature lentement d'aldéhyde : la portion de ce dernier composé qui se trouve au-dessous de l'électrode et qui est par conséquent en contact avec la solution neutre ou même légèrement alcaline, doit donc se résinifier; d'où production d'une zone colorée dans cette partie de l'appareil. J'ajoute enfin que si l'on continue l'expérience pendant plusieurs jours, la solution positive finit par prendre une teinte jaunâtre. Rien de semblable n'a lieu dans le compartiment négatif; la solution y reste incolore pendant toute la durée de l'expérience.

A mesure que la décomposition avance, l'hétérogénéité s'accroît de plus en plus, circonstance qui rend compte de l'apparition de l'oxygène au pôle positif en progression croissante, car l'alcali libre qui s'accumule au pôle négatif s'électrolyse pour son propre compte. Comme conséquence, une certaine quantité d'aldéhyde doit disparaître et se transformer en acide acétique.

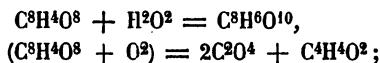
Cette conclusion est conforme à l'expérience, car, à la fin de l'électrolyse, le compartiment positif accusait une quantité notable d'acide acétique; mais cette quantité est toujours faible et l'acidité est due presque complètement à l'acide malique ou même au malate acide de potasse.

L'ensemble de ces faits rend compte de la décomposition électrolytique du malate de potasse. Cette décomposition s'explique par les réactions suivantes :

1° Réaction fondamentale :



2° Une partie des éléments de l'acide anhydre reproduit l'acide ordinaire, une autre est oxydée et donne de l'aldéhyde :



3° Produit secondaire d'oxydation :

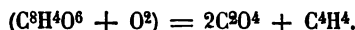


L'oxydation normale de l'acide malique, constituant ce que j'ai proposé d'appeler *la réaction caractéristique de l'acide organique*, était prévue par la théorie.

En effet, j'ai démontré que l'oxydation normale de l'acide tartrique est la suivante (1) :



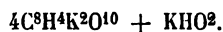
D'après les expériences de M. Kékulé, et d'après les miennes propres, l'acide succinique donne :



L'acide malique, qui est le terme intermédiaire entre ces deux acides, doit donner un produit d'oxydation intermédiaire entre l'éthylène et l'acide acétique, c'est-à-dire de l'aldéhyde ou un isomère. C'est ce que l'expérience confirme, et on a ainsi la série suivante :

|                  |                |             |
|------------------|----------------|-------------|
| Acide succinique | $C^8H^6O^8$    | $C^4H^4$    |
| — malique        | $C^8H^6O^{10}$ | $C^4H^4O^2$ |
| — tartrique      | $C^8H^6O^{12}$ | $C^4H^4O^4$ |

## II. — Malate neutre et alcali.



Cette solution, soumise à l'action du courant, donne un vif dégagement d'hydrogène au pôle négatif; au pôle positif, le dégagement gazeux, sensiblement nul au début, s'effectue ensuite presque bulle à bulle après 24 heures.

Analyse du gaz après 24 heures :

|                                    |      |            |      |
|------------------------------------|------|------------|------|
| Volume du gaz                      | 236  | } $C^2O^4$ | 208  |
| Après absorption par la potasse    | 28   |            |      |
| — — par l'acide pyrogalique        | 15,5 | $O^2$      | 12,5 |
| — — par le chlorure cuivreux acide | 1,5  | $C^2O^2$   | 14   |

d'où :

|          |      |
|----------|------|
| $C^2O^4$ | 88,1 |
| $O^2$    | 5,3  |
| $C^2O^2$ | 5,9  |
| Az       | 0,7  |

Déarrassé d'acide carbonique et d'oxygène, ce gaz n'a donné aucune réaction avec le chlorure de cuivre ammoniacal. Il ne renferme donc pas d'acétylène.

La nature du mélange gazeux reste la même après 3 jours, ainsi qu'on peut le voir ci-après :

|          | 48 heures. | 3 jours. |
|----------|------------|----------|
| $C^2O^4$ | 83,9       | 84,1     |
| $O^2$    | 8,4        | 8,9      |
| $C^2O^2$ | 6,8        | 6,1      |
| Az       | 0,9        | 0,9      |

(1) *Bulletin de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. ix, p. 34 (Janvier 1868).

Le liquide positif, légèrement chauffé, exhale l'odeur de l'aldéhyde; il réduit abondamment la solution d'oxyde d'argent ammoniacal; de plus, même à la température ordinaire, les gaz qui s'en échappent donnent lieu à une réduction en présence de ce réactif; il se dégage donc au pôle positif, non-seulement de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, mais encore des vapeurs d'aldéhyde. Enfin, pour ne rien omettre, j'ajoute que le liquide positif, à la fin de l'expérience, renfermait une petite quantité d'acide acétique.

L'examen comparatif des deux solutions montre que des quantités inégales de sel ont disparu près des pôles et que, conformément à la règle que j'ai formulée, c'est encore ici le pôle positif qui éprouve la perte la plus grande. Ceci résulte des dosages suivants :

Liq. négatif (très-alkalin)

|                                            |                                    |
|--------------------------------------------|------------------------------------|
| 1 <sup>re</sup> a exigé pour la saturation | 181,5 div. (SHO <sup>4</sup> ) (1) |
| 1 <sup>re</sup> a donné SKO <sup>4</sup>   | = 0,371                            |
| Sulfate répondant au malate                | 0,138                              |

Liq. positif (très-acide)

|                                            |                    |
|--------------------------------------------|--------------------|
| 1 <sup>re</sup> a exigé pour la saturation | 179 div. de baryte |
| 1 <sup>re</sup> a donné SKO <sup>4</sup>   | = 0,047 (1).       |

Ainsi à la fin de l'expérience la solution négative renfermait environ trois fois plus de sel que la solution positive.

En résumé, le malate de potasse, en solution modérément alcaline, s'électrolyse comme le malate neutre : une partie des éléments de l'acide anhydre reproduisent au pôle positif l'acide malique, tandis que l'autre partie est détruite et donne de l'aldéhyde comme produit principal d'oxydation.

### III. — *Electrolyse de l'acide malique libre.*

|               |        |
|---------------|--------|
| Eau           | 100    |
| Acide malique | 11,610 |

Cette solution assez étendue, comme on le voit, s'électrolyse régulièrement, mais avec lenteur. Dès le début, on recueille au pôle positif de l'acide carbonique mêlé à de l'oxygène et à une petite quantité d'oxyde de carbone. L'oxygène diminue de plus en plus à mesure que l'expérience continue.

(1) 0,289 (SHO<sup>4</sup>) occupant 400 div. et exigeant 701 div. de baryte pour la saturation. L'analyse a été faite en transformant le malate en sulfate par l'eau régale et l'acide sulfurique. En opérant avec précaution, on peut arriver ainsi à un dosage exact.

Voici, pour abrégé, le résultat des analyses :

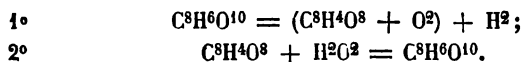
|          | Après 48 h. | 3 jours. | 4 jours. |
|----------|-------------|----------|----------|
| $C^2O^4$ | 81,9        | 87,8     | 91,3     |
| $O^2$    | 12,8        | 4,3      | 3,1      |
| $C^2O^2$ | 4,1         | 6,7      | 5,0      |
| Az       | 1,2         | 1,2      | 0,6      |

La solution positive, parfaitement limpide, ayant été chauffée, a pris une légère coloration jaunâtre et a présenté l'odeur de l'aldéhyde; elle a donné une abondante réduction avec l'oxyde d'argent ammoniacal, réactif sans action sur la solution primitive. Enfin, j'ai pu y déceler la présence d'une trace d'acide acétique.

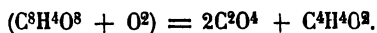
Voici la composition des solutions :

|                                                           |                     |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|
| 1 <sup>re</sup> sol. primitive a exigé pour la saturation | 206 div. de baryte. |
| 1 <sup>re</sup> sol. positive — —                         | 175,5               |
| 1 <sup>re</sup> sol. négative — —                         | 162                 |

Les deux pôles ont donc perdu une partie de leur acidité; peut-être faut-il attribuer la perte un peu moins considérable du pôle positif à la présence de la petite quantité d'acide acétique qu'il contient; mais comme cet acide ne s'y trouve qu'en quantité insignifiante, il est plus probable que cette différence est due à la reproduction d'une certaine quantité d'acide malique par hydratation :



Quoi qu'il en soit, puisque l'acide carbonique domine dans le mélange gazeux, il faut en conclure que la plus grande partie de l'acide électrolysé est détruite par l'oxygène d'après l'équation suivante :



#### Electrolyse de l'acide benzoïque, par M. Edme BOURGOIN.

##### I. — Solution neutre.

L'acide benzoïque donne des résultats très-nets à l'électrolyse, ce qui permet de mettre facilement en évidence l'action fondamentale du courant; circonstance qui s'explique, du reste, et par la grande stabilité de cet acide et par sa faible solubilité dans l'eau.

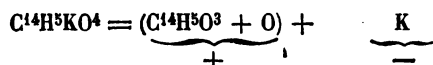
Lorsque l'on soumet à l'électrolyse une solution neutre et saturée de benzoate de potasse, la réaction s'effectue lentement, en raison sans doute de la faible conductibilité du liquide; aussi faut-il favoriser le

passage du courant en plaçant les deux électrodes à une faible distance l'un de l'autre; cette précaution remplie, la décomposition s'effectue régulièrement et la solution devient acide au pôle positif, alcaline au pôle négatif.

Bientôt l'électrode positif se recouvre d'une mince couche d'acide benzoïque; cette couche augmente peu à peu et est à peine colorée par une trace d'impureté; dissoute dans l'eau bouillante, elle donne par le refroidissement de l'acide benzoïque pur.

Il ne se forme pas de phényle pendant toute la durée de l'expérience.

Il résulte de ce qui précède que le benzoate de potasse se comporte à la manière des sels minéraux et que sa décomposition a lieu d'après l'équation suivante :



S'il en est ainsi, on doit recueillir de l'oxygène au pôle positif.

C'est en effet ce qui a lieu.

L'analyse exacte des gaz qui se dégagent au pôle positif démontre que la réaction fondamentale est accompagnée des réactions secondaires, et qu'une petite quantité d'acide benzoïque à l'état naissant est brûlé par l'oxygène en donnant, suivant les circonstances, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acétylène.

Voici l'analyse du gaz qui se dégage au commencement de l'expérience :

|                                                                     |     |                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|-----------------------------------|-----|
| Vol. gazeux                                                         | 160 | } C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> = | 9   |
| Après KHO <sup>3</sup>                                              | 151 |                                   |     |
| Après acide pyrogallique                                            | 13  | O <sup>2</sup> =                  | 138 |
| Gaz (débarassé de C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> et O <sup>2</sup> ) | 23  | } C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> = | 15  |
| Après chlorure cuivreux acide                                       | 8   |                                   |     |

d'où l'on déduit :

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> | 6,5  |
| O <sup>2</sup>                | 86,2 |
| C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> | 4,8  |
| Az                            | 2,5  |

Le gaz, privé d'oxygène, ne donne pas de réaction avec le chlorure de cuivre ammoniacal, ce qui indique qu'il ne contient pas d'acétylène en quantité sensible.

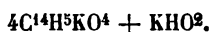
La composition du gaz qui se dégage, quand on continue l'expérience, varie graduellement, quoique dans des limites peu étendues,



le fait principal étant la disparition de l'oxyde de carbone vers la fin de l'expérience. Voici, pour abrégé, le tableau des analyses.

|                               | Après 48 h. | 3 jours. | 4 jours. |
|-------------------------------|-------------|----------|----------|
| C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> | 16          | 12,7     | 11,8     |
| O <sup>2</sup>                | 80          | 85,4     | 87,3     |
| C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> | 3,1         | 1,2      | "        |
| Az                            | 0,9         | 0,7      | 0,9      |

## II. — Benzoate et alcali.



L'électrolyse s'effectue facilement et un dégagement gazeux se manifeste immédiatement aux deux pôles; cependant le gaz ne se dégage que lentement au pôle positif, ce qui s'explique, si l'on tient compte de la disposition de l'appareil employé. Voici les résultats obtenus au début de l'expérience :

|                               |     |                                   |     |
|-------------------------------|-----|-----------------------------------|-----|
| Vol. gazeux                   | 109 | } C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> " | 100 |
| Après KHO <sup>2</sup>        | "   |                                   |     |
| Après acide pyrogallique      | 9   | } O <sup>2</sup> 67               | 67  |
| Gaz (débarassé d'oxygène)     | 89  |                                   |     |
| Après chlorure cuivreux acide | 22  |                                   |     |

d'où l'on déduit :

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| O <sup>2</sup>                | 91,8 |
| C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> | 6,1  |
| Az                            | 2,1  |

Le chlorure cuivreux ammoniacal indique dans ce gaz la présence de l'acétylène (1). J'ai observé que ce gaz se forme surtout lorsque la solution n'est pas très-alcaline et que la décomposition s'effectue avec rapidité.

Sans doute que dans ces circonstances la combustion de l'acide benzoïque par l'oxygène reste incomplète et a lieu d'après une équation analogue à la suivante :



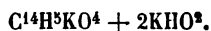
Au bout de 48 h., l'acide benzoïque commence à se déposer sur l'électrode positif, et le gaz qui se dégage alors renferme de l'acide carbonique :

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> | 12,5 |
| O <sup>2</sup>                | 82,5 |
| C <sup>2</sup> O <sup>2</sup> | 4,3  |
| Az                            | 0,7  |

(1) M. Berthelot, soupçonnant le premier la présence de l'acétylène dans ce mélange, a confirmé cette prévision sur un échantillon de gaz que je lui ai remis.

On remarquera que l'acide carbonique se forme dès le début de la réaction, et que s'il ne se montre pas dans le gaz au commencement de l'expérience, c'est qu'il est complètement retenu par l'alcali libre. Il suffit, pour s'en convaincre, d'examiner la solution positive en faisant une prise après quelque temps d'action : elle fait une vive effervescence avec les acides, tandis que le liquide négatif n'accuse que des traces d'acide carbonique.

### III. — *Solution très-alkaline.*



Ce mélange, en solution très-concentrée (eau 3, sel 1), est attaqué par le courant avec une grande énergie. La solution reste incolore, même après 48 h.

Après 24 h., on obtient un gaz qui donne à l'analyse la composition suivante :

|                                                            |      |                               |
|------------------------------------------------------------|------|-------------------------------|
| Vol. gazeux                                                | 190  | } $\text{C}^2\text{O}^4 = 10$ |
| Après $\text{KHO}^2$                                       | 180  |                               |
| Après acide pyrogallique                                   | 11   | } $\text{O}^2 = 169$          |
| Gaz (débarassé de $\text{C}^2\text{O}^4$ et $\text{O}^2$ ) | 45   |                               |
| Par le brome                                               | 45   | } $\text{C}^2\text{O}^2 = 33$ |
| Après chlorure cuivreux acide                              | 12   |                               |
| $\text{C}^2\text{O}^4$                                     | 5,2  |                               |
| $\text{O}^2$                                               | 88,9 |                               |
| $\text{C}^2\text{O}^2$                                     | 4,3  |                               |
| Az                                                         | 1,6  |                               |

Débarassé d'acide carbonique et d'oxygène, le résidu n'a donné aucune réaction avec le chlorure de cuivre ammoniacal, ce qui indique que l'acétylène ne s'y rencontre pas en quantité appréciable.

Rapprochant tous les faits qui précèdent, on doit admettre que dans une solution très-alkaline, l'acide benzoïque mis en liberté par le courant reproduit du benzoate avec l'alcali libre, ce qui constitue la réaction principale; tandis que d'autre part, une certaine quantité de cet acide à l'état naissant est brûlé par l'oxygène provenant, soit de la décomposition du sel, soit de l'électrolyse de l'eau alcaline :



D'après les idées généralement admises jusqu'ici, le benzoate de po-

Quoique ce gaz ne se forme jamais qu'en très-petite quantité, néanmoins sa présence est intéressante au point de vue théorique.

$$(1) \quad m + n = 7.$$

asse devrait donner du phényle : il ne se forme pas trace de ce carbure pendant toute la durée de l'expérience.

Dans l'espoir d'obtenir ce produit, j'ai fait des expériences variées, mais sans succès.

C'est ainsi que j'ai opéré sur du benzoate de chaux, sel assez soluble dans l'eau et qu'il est facile d'obtenir à l'état de pureté. Soumis à l'action du courant en solution concentrée, il donne lieu à un dégagement rapide de gaz, et la décomposition marche même mieux qu'avec le benzoate de potasse.

La solution devient rapidement acide au pôle positif; même en la maintenant neutre au moyen d'un lait de chaux, on n'obtient pas trace de phényle; l'expérience, abandonnée à elle-même, donne de l'acide benzoïque au pôle positif.

Un fait singulier et qui mérite la peine d'être noté, c'est que si l'on effectue l'électrolyse à l'aide d'un vase poreux, il y a endosmose du pôle négatif au pôle positif, tandis que c'est le phénomène inverse que l'on observe avec le benzoate de potasse.

Ces phénomènes d'endosmose se présentent souvent dans les électrolyses opérées à l'aide des vases poreux; mais elles n'ont jamais lieu quand on opère par le procédé que j'ai décrit.

J'ajoute, pour terminer ce qui a trait à l'électrolyse des benzoates, qu'il se dégage souvent une odeur d'essence d'amande amère, manifeste surtout sur l'électrode positif; mais je n'ai pu isoler ce principe et en constater l'existence d'une manière certaine.

La recherche de la benzine par le procédé si délicat de M. Berthelot n'a donné qu'un résultat négatif.

En résumé, dans l'électrolyse des benzoates, il se forme comme produit principal au pôle positif de l'acide benzoïque, et on y recueille un mélange gazeux contenant de l'oxygène, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et parfois de l'acétylène: le premier gaz, toujours prépondérant, provient de la décomposition du sel; les trois autres sont le résultat de réactions secondaires.

#### IV. — *Electrolyse de l'acide benzoïque libre.*

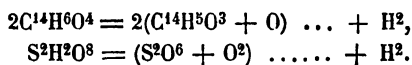
|                |           |                       |
|----------------|-----------|-----------------------|
| Solution acide | { Pôle P. | 20 <sup>cc</sup> , 4  |
|                | { Pôle N. | 20 <sup>cc</sup> , 4. |

Une solution d'acide benzoïque, faite à froid, ne s'électrolyse que difficilement; pour obtenir une action sensible, il faut rapprocher les deux électrodes à une petite distance; même dans ces conditions, ce

dégagement de gaz au pôle positif n'a lieu qu'avec une grande lenteur. Ce gaz est de l'oxygène pur. Il ne provient pas de la décomposition de l'eau, mais bien de l'électrolyse de l'acide. En effet, l'expérience ayant été continuée pendant quatre jours, les liquides de chaque compartiment, soumis à l'analyse, ont donné les résultats suivants :

|                                                 |                        |       |  |
|-------------------------------------------------|------------------------|-------|--|
| 0,289 (SHO <sup>4</sup> ) étant saturé par      | 220,5 div. de baryte.  |       |  |
| 20 <sup>cc</sup> de la solution acide ont exigé | 15,5 — d'où, ac. libre | 0,050 |  |
| 10 Liq. P. — —                                  | 9 — —                  | 0,029 |  |
| 10 Liq. N. — —                                  | 6,5 — —                | 0,021 |  |

Ainsi, il y a concentration d'acide au pôle positif et l'on peut dire que l'acide benzoïque libre s'électrolyse de la même manière que l'acide sulfurique :



**Méthode générale d'analyse immédiate des tissus des végétaux,**  
par MM. E. FREMY et TERREIL.

L'analyse organique présente une lacune considérable, qui paralyse le secours que la chimie pourrait apporter aux études anatomiques : nous voulons parler ici de l'impuissance de l'analyse immédiate en présence des tissus organiques.

Si le chimiste peut déterminer aujourd'hui, avec quelque exactitude, la composition des liquides produits par l'organisme, tels que la sève et les sucs des végétaux, le lait, le sang, l'urine, etc., il peut bien rarement soumettre à une analyse, même approximative, les tissus organisés.

Les difficultés principales que l'on rencontre dans l'analyse immédiate de ces tissus, sont dues d'abord à la grande analogie que présentent entre eux les principes qui les constituent, et ensuite à l'insolubilité de ces principes dans les dissolvants neutres qui servent de base, comme on le sait, à l'analyse organique immédiate.

L'idée principale de notre travail a été de demander aux réactifs énergiques ce que les dissolvants neutres ne pouvaient pas nous donner.

En employant ces agents chimiques avec certaines précautions, nous sommes arrivés à retirer des tissus organiques les différents éléments qui les constituent, et même à en déterminer les proportions avec une certaine exactitude. Nous analysons aujourd'hui un tissu ligneux, une feuille, une fleur, une racine, avec autant de facilité que,

dans l'analyse inorganique, on détermine la composition d'une substance minérale : nous soumettons donc ces différentes parties des végétaux à l'analyse qualitative et quantitative. Pour donner une idée exacte de nos méthodes analytiques, nous choisirons comme exemple l'analyse d'un tissu ligneux.

#### ANALYSE IMMÉDIATE DU BOIS.

Dans cette partie de nos recherches, nous avons pris pour base les observations que l'un de nous a publiées précédemment sur les substances ligneuses, mais aussi celles de M. Payen sur le même sujet, dont nous sommes heureux de constater ici l'importance.

La marche que nous suivons dans l'analyse des différents bois varie peu ; les détails que nous donnerons ici se rapportent au bois de chêne.

Nous supposerons qu'en s'appuyant sur les principes d'analyse immédiate donnés avec tant de précision par M. Chevreul, on ait déterminé les substances que le bois de chêne peut perdre par l'action des dissolvants neutres : il reste un tissu ligneux dont il s'agit de déterminer la constitution.

Selon nous, le bois est formé de trois parties principales, que nous allons définir :

1° La première partie du bois ne peut être confondue avec aucune autre substance ligneuse, car elle est insoluble dans l'acide sulfurique contenant deux équivalents d'eau ; elle est en outre caractérisée par d'autres réactifs : l'eau de chlore la transforme d'abord en un acide jaune et la dissout ensuite ; l'acide azotique agit sur elle comme le chlore ; la potasse, même concentrée, ne la dissout pas. Pour nous conformer à la dénomination employée déjà par les physiologistes, nous désignerons cette partie du bois sous le nom de *cuticule ligneuse*. Nous pensons, en effet, qu'elle forme la couche cutanée des fibres et des cellules du bois ; sans être identique avec la cuticule des feuilles, elle présente cependant avec cette dernière substance des analogies chimiques incontestables : lorsqu'on la retire du bois, au moyen de l'acide sulfurique, elle conserve entièrement la texture du tissu ligneux, et à tel point qu'en la considérant au microscope on peut la confondre avec le bois lui-même, dont elle ne représente cependant que le cinquième environ. Dans nos déterminations analytiques, nous avons toujours reconnu la pureté de la cuticule ligneuse à son insolubilité dans l'acide sulfurique, et sa solubilité dans l'eau de chlore ou dans l'acide azotique.

La substance dont nous venons de parler est évidemment celle que M. Hartig a désignée sous le nom de *eustathe*, en raison de sa grande stabilité.

2° La seconde partie du tissu ligneux est celle que M. Payen a étudiée sous le nom de *substance incrustante*; elle se trouve probablement dans l'intérieur des fibres et des cellules; nous ne la considérons pas comme un principe immédiat, mais, dans nos analyses, nous arrivons à la dissoudre complètement et à l'isoler des autres principes ligneux: nous la séparons en une partie soluble dans l'eau bouillante, en une autre qui se dissout dans les liqueurs alcalines, et en un dernier corps qui devient soluble dans la potasse, après avoir subi l'action du chlore.

Quelle que soit la complication de la substance incrustante, dans une analyse qualitative, nous la reconnaissons d'abord à sa solubilité dans l'acide sulfurique qu'elle colore en noir, et ensuite à son insolubilité dans l'eau de chlore: la dissolution sulfurique de la matière incrustante est en partie précipitée par l'eau. Dans une analyse quantitative, nous la séparons complètement des autres éléments constitutifs du bois, en employant successivement l'eau, les dissolutions alcalines, et l'eau de chlore.

3° La troisième partie du tissu ligneux est la *substance cellulosique*. Quand elle est pure, elle se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique concentré, en produisant un liquide que l'eau ne précipite pas; elle est difficilement attaquée par l'eau de chlore et l'acide azotique.

Dans le tissu ligneux, cette substance se trouve sous un état particulier, que l'un de nous a fait ressortir précédemment, et qui la rend insoluble dans le réactif ammoniaco-cuivrique; mais elle devient soluble dans ce liquide, lorsqu'elle a subi l'action de quelques agents chimiques, tels que le chlore. Nous obtenons la substance cellulosique pure se dissolvant sans coloration dans l'acide sulfurique et conservant encore toute l'organisation du bois, en traitant le bois réduit en copeaux, d'abord par de l'eau de chlore, puis par la potasse, et, en dernier lieu, par l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide azotique peut être employé également pour isoler la substance cellulosique; mais il désagrége toujours le tissu ligneux, et dissout une quantité notable de corps cellulosique. Cette substance retirée du bois présente aujourd'hui un intérêt industriel incontestable; elle convient non-seulement à la fabrication du papier, mais, dans notre conviction, elle sera employée un jour dans la préparation de l'alcool; l'acide sulfurique la transforme, en effet, avec facilité en dextrine et

en sucre. Il serait curieux de produire, au moyen du bois, des liqueurs alcooliques.

Il résulte donc des données fournies par l'*analyse qualitative* du bois, que ce tissu est formé essentiellement de trois parties qui peuvent être caractérisées facilement, comme nous venons de le démontrer, par l'emploi de quelques réactifs.

Il nous reste maintenant à faire connaître la méthode d'*analyse quantitative* que nous suivons pour doser ces trois principes constitutifs du tissu ligneux.

#### ANALYSE QUANTITATIVE DU TISSU LIGNEUX.

*Dosage de la substance cellulosique.* — Nous pesons 1 gramme de sciure de bois desséchée à 130 degrés, nous l'introduisons dans un flacon d'un litre rempli d'eau de chlore, et nous laissons l'action se prolonger pendant trente-six heures. Le chlore dissout la cuticule ligneuse et certaines parties de la matière incrustante; il laisse à l'état insoluble la substance cellulosique mêlée à une partie de la matière incrustante que le chlore a transformée en un acide complètement soluble dans la potasse. Reprenant donc le résidu par une dissolution alcaline, le lavant à l'acide, puis à l'eau, et le desséchant à 130 degrés, nous obtenons la substance cellulosique dans un état de pureté absolue.

Il résulte de nos déterminations que le bois de chêne contient environ 40 p.  $\frac{0}{0}$  de substance cellulosique; nous en trouvons 39 p.  $\frac{0}{0}$  dans le bois de frêne.

*Dosage de la cuticule ligneuse.* — Nous soumettons pendant trente-six heures 1 gramme de sciure de bois à l'action de l'acide sulfurique, qui contient 4 équivalents d'eau; sous cette influence, les parties cellulosique et incrustante se dissolvent complètement, la cuticule ligneuse reste seule en suspension dans la liqueur; dans quelques cas nous remplaçons le premier acide par un autre qui ne contient plus que deux équivalents d'eau; le résidu est lavé à l'eau ordinaire et à l'eau alcaline, jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne soient plus colorées; il est soumis ensuite à la dessiccation. Le dosage de la cuticule se fait ainsi avec exactitude; il nous a permis de reconnaître que le bois de chêne contient environ 20 p.  $\frac{0}{0}$  de cuticule; le bois de frêne n'en donne que 17,5 p.  $\frac{0}{0}$ . Nous avons toujours eu le soin de constater que la cuticule ainsi dosée était pure; elle se dissolvait, sans laisser de résidu, dans l'eau de chlore ou dans l'acide azotique.

Pour doser la cuticule ligneuse, nous avons employé quelquefois

l'acide sulfurique concentré; la proportion de ce corps diminue beaucoup; nous avons constaté que, dans ce cas, la substance organique est profondément altérée, et qu'elle est devenue soluble en partie dans la potasse.

*Dosage de la matière incrustante.* — Cette dernière partie du tissu ligneux n'a été dosée que par différence. En prenant ici pour exemple l'analyse du bois de chêne dans 100 parties de tissu ligneux, nous avons trouvé :

40 parties de substance cellulosique;  
20 parties de cuticule ligneuse.

La matière incrustante forme donc les quarante centièmes du tissu ligneux. Mais cette partie du bois n'est pas simple, comme nous l'avons dit précédemment; sous l'influence des réactifs, nous avons pu la dédoubler : 1° en substances solubles dans l'eau bouillante; 2° en corps probablement pectosiques qui se dissolvent par les alcalis étendus; 3° en une substance qui devient soluble dans les alcalis, lorsqu'elle a reçu l'influence du chlore.

En résumé, la composition d'un tissu ligneux comme celui du chêne peut être, d'après nos analyses, représentée de la manière suivante :

|                        |    |   |                                                            |
|------------------------|----|---|------------------------------------------------------------|
| Cuticule ligneuse      | 20 |   |                                                            |
| Substance cellulosique | 40 |   |                                                            |
| Matière incrustante    | 40 | } | Matière soluble dans l'eau 10                              |
|                        |    |   | Corps soluble dans les alcalis 15                          |
|                        |    |   | Corps transformé en acide par l'action du chlore humide 15 |
|                        |    |   |                                                            |

En soumettant à l'analyse élémentaire les différentes parties du tissu ligneux, nous avons reconnu que la cuticule ligneuse contient plus de carbone que la substance cellulosique; mais nous ne sommes pas encore en mesure de publier ces résultats analytiques, que nous réservons pour un travail spécial.

La méthode que nous venons de décrire ne s'applique pas seulement à l'analyse du bois, elle convient à toutes les recherches analytiques que l'on peut entreprendre sur les tissus des végétaux.

Nous pensons donc qu'elle est appelée à rendre de grands services à la physiologie et à l'anatomie végétales.

Les réactifs chimiques appliqués ainsi à l'étude des tissus feront probablement ressortir des différences qui échappent aux observations microscopiques; ils permettront aussi de suivre les changements que l'organisme apporte dans la constitution anatomique des végétaux.



Notre désir est de soumettre à une analyse comparative les principaux organes des végétaux. Dans une prochaine communication, nous présenterons la suite de nos recherches à la Société chimique.

**Action des dissolutions salines sur les minéraux,**  
par M. TERRELL.

J'étudie déjà depuis longtemps l'action des différentes dissolutions salines sur les minéraux, dans le but de trouver des méthodes d'analyse immédiate permettant d'apprécier leur constitution.

Je me propose de faire connaître à la Société chimique les résultats que j'ai déjà obtenus dans cette direction.

La note que je présente aujourd'hui a principalement pour objet l'étude de l'action des sels ammoniacaux sur les carbonates naturels.

La baryte, la strontiane et la chaux carbonatée sont facilement décomposées par les sels ammoniacaux en dissolution, à l'exception toutefois du carbonate d'ammoniaque, qui laisse ces corps à l'état de carbonates. La décomposition est plus rapide lorsque l'acide du sel donne naissance avec la base du carbonate à un composé soluble. Le carbonate de baryte est plus facilement attaqué que le carbonate de strontiane, et ce dernier plus facilement que la chaux carbonatée.

Je sépare la baryte de la strontiane en traitant les deux carbonates par un mélange de chlorhydrate et de chromate d'ammoniaque; la strontiane entre en dissolution, et la baryte reste insoluble sous la forme de chromate.

J'opère la séparation de la chaux, de la baryte et de la strontiane, avec le sulfate d'ammoniaque, qui transforme ces trois carbonates en sulfates; le sulfate de chaux, qui est plus soluble dans le sel ammoniacal que dans l'eau pure, se dissout, tandis que les sulfates de baryte et de strontiane restent insolubles.

Le carbonate de magnésie est rapidement attaqué par les sels ammoniacaux, même par le carbonate d'ammoniaque, qui le dissout, quoique lentement; ce caractère permet de séparer la magnésie des bases précédentes en traitant le mélange de ces carbonates par du chlorhydrate et du carbonate d'ammoniaque. Ce dernier sel doit être remplacé à mesure qu'il se volatilise.

Le manganèse carbonaté se comporte avec les sels ammoniacaux comme le carbonate de magnésie, ce qui rend assez difficile la séparation de ces deux bases par simple dissolution; j'y arrive cependant en ajoutant de temps en temps quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque à la dissolution bouillante des deux carbonates dans le sel

ammoniac; le sulfure de manganèse se précipite alors presque complètement.

Je dois rappeler ici que, lorsqu'on veut constater la présence du manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque dans une liqueur contenant un excès de sels ammoniacaux, le sulfure de manganèse ne se précipite qu'autant que l'on soumet la liqueur à une ébullition prolongée. Il résulte de mes observations que, de tous les sels ammoniacaux, l'oxalate est celui qui s'oppose le plus à la précipitation du sulfure de manganèse.

Le carbonate de fer naturel se transforme en sel de fer sous l'influence des sels ammoniacaux; la décomposition est plus lente à s'opérer que pour les carbonates précédents: on obtient, dans cette circonstance, des sels de fer au minimum d'oxydation. Si l'on fait bouillir, par exemple, du fer spathique en poudre fine avec du sel ammoniac, on obtient une liqueur incolore qui donne avec le ferrocyanure de potassium un précipité blanc.

Le zinc carbonaté se dissout dans tous les sels ammoniacaux, à l'exception toutefois du sulfhydrate, qui ne dissout pas le carbonate de zinc, même en présence de l'ammoniaque libre ou carbonatée; ce caractère permet de distinguer le zinc, et de le séparer des bases alcalino-terreuses.

La séparation du zinc, de la magnésie et du manganèse ne peut s'effectuer dans ce cas qu'en présence du pyrophosphate d'ammoniaque et de l'ammoniaque libre.

Le plomb carbonaté est facilement décomposé par les sels ammoniacaux; le chlorhydrate le transforme en chlorure qui cristallise par le refroidissement.

Le plomb peut être séparé de cette manière des bases alcalino-terreuses et de la magnésie par le sulfhydrate d'ammoniaque; on le sépare du manganèse, du fer, du zinc et du cuivre par le sulfate d'ammoniaque.

Le cuivre carbonaté vert (malachite) et le cuivre carbonaté bleu (azurite) se dissolvent dans les sels ammoniacaux, même en présence de l'ammoniaque libre ou carbonatée; l'azurite est attaquée plus rapidement que la malachite.

L'action des sels ammoniacaux sur les carbonates naturels peut donc se résumer ainsi :

Tous les sels ammoniacaux en dissolution décomposent les carbonates naturels, en raison de la volatilité du carbonate d'ammoniaque qui se produit par double décomposition : l'acide du sel ammoniacal

s'unit à la base du carbonate, même quand cet acide doit former avec la base un composé insoluble.

On voit par ce qui précède, qu'en traitant les carbonates naturels, réduits en poudre fine, par des dissolutions chaudes de sels ammoniacaux choisis et mélangés de telle sorte que leurs acides puissent former avec les bases des carbonates des composés solubles et insolubles, on peut séparer ces bases les unes des autres et faire ainsi l'analyse des carbonates naturels.

Je traiterai, dans une autre communication, de l'analyse des oxydes, des sulfures, des arséniures et des silicates par les dissolutions salines neutres.

**Sur les cyanures doubles analogues aux ferro- et aux ferricyanures,**  
par M. A. DESCAMPS.

L'action des cyanures alcalins sur les cyanures métalliques donne lieu, comme on le sait, à deux ordres de phénomènes bien distincts; tantôt on obtient de véritables cyanures doubles : tels sont ceux que forment le zinc, l'argent avec le cyanure de potassium; tantôt, au contraire, il en résulte des sels alcalins dont l'acide de nature complexe et organo-métallique est constitué par le métal intimement uni au cyanogène : les ferrocyanures et les ferricyanures en sont les meilleurs exemples. A ce dernier groupe on peut rattacher les cyanures doubles formés par le platine et par quelques métaux de la classe du fer, le manganèse, le chrome, le cobalt. L'étude de ces composés a déjà été commencée par Gmelin, par M. Rammelsberg et par M. Balard; mais ces chimistes n'ont examiné que les sels analogues aux ferricyanures.

J'ai cru qu'il serait intéressant de compléter cette étude en cherchant à produire les composés analogues aux ferrocyanures. Peut-être même l'étude de ces corps permettra-t-elle de jeter quelque clarté sur la véritable constitution de ces acides si curieux, et d'expliquer enfin la différence d'action des cyanures alcalins sur les cyanures métalliques.

Mes premières recherches se sont portées sur le manganèse, et c'est le résultat de mes expériences que je désire communiquer à la Société.

On obtient le manganocyanure de potassium toutes les fois qu'on met une dissolution concentrée de cyanure de potassium, chauffée à 40 ou 50°, en contact avec du protoxyde de manganèse, du carbonate ou du cyanure de manganèse : au bout d'une heure environ, la liqueur jaune

qui en résulte, filtrée, abandonne par refroidissement des cristaux de manganocyanure de potassium.

Ce sel est d'un violet très-foncé, cristallisé en tables carrées comme le ferrocyanure : il s'altère facilement au contact de l'air en absorbant de l'oxygène, et se décompose en manganicyanure et en sesquioxyde de manganèse. On le conserve aisément dans les eaux mères au sein desquelles il a cristallisé. Desséché avec soin et enfermé dans des tubes, on peut le garder sans qu'il se décompose.

Sous l'action de la chaleur et au contact de l'air, il se décompose en sesquioxyde de manganèse et en cyanate de potasse, comme le fait le cyanoferrure. Une dissolution de potasse le décompose en donnant du protoxyde de manganèse. Les acides même étendus le dissolvent avec dégagement d'acide cyanhydrique. Le véritable dissolvant de ce sel est le cyanure de potassium. Cette dissolution est jaunâtre : avec les sels de zinc, elle donne un précipité violet, tandis que le manganicyanure donne un précipité rose avec les mêmes sels. Ce caractère permet de distinguer leurs dissolutions.

Le manganocyanure de plomb est un précipité jaune qui m'a permis de préparer l'acide manganocyanhydrique, en le décomposant par l'hydrogène sulfuré.

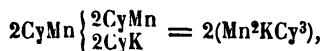
Le manganocyanure de potassium a pour formule  $K^2, MnCy^3$ .

L'action de l'eau sur le manganocyanure de potassium est assez intéressante; il commence par se dissoudre, puis la liqueur se trouble en quelques instants et laisse bientôt déposer un précipité vert; l'eau retient du cyanure de potassium. Ce précipité vert, analysé, m'a présenté la composition suivante :  $Mn^2 KCy^3$ .

La décomposition du manganocyanure par l'eau pourrait donc s'exprimer par l'équation suivante :



Ce composé vert s'obtient encore de plusieurs manières : d'abord en versant goutte à goutte un acide dans une solution de manganocyanure; un excès d'acide le redissout. On le forme aussi en traitant un sel de manganèse par le manganocyanure; ce qui permet de le considérer comme un manganocyanure de manganèse et de potassium,



analogue au ferrocyanure de fer (ferrosium) et de potassium, composé blanc que l'on obtient par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le ferrocyanure, ou bien encore en traitant un sel ferreux par le ferro-

cyanure. Je citerai enfin un dernier mode de préparation de ce composé vert d'autant plus précieux, qu'il me permet maintenant de préparer le manganocyanure de potassium sans la moindre difficulté; il consiste à verser un sel de manganèse en léger excès dans une solution concentrée de cyanure de potassium; il se forme un précipité vert qu'on peut laver par décantation. Ce sel est très-soluble dans le cyanure de potassium, et si la dissolution est suffisamment concentrée, elle abandonne par refroidissement le manganocyanure cristallisé. Ce dernier procédé de préparation du manganocyanure est très-rapide et d'une exécution facile. Il faut avoir soin d'opérer sur des dissolutions de cyanure très-concentrées, car ce sel étant fort altérable, la concentration des liqueurs par le feu le décompose en manganicyanure et en sesquioxyde de manganèse. Le sel vert dont je viens de parler est insoluble dans l'eau, altérable à l'air humide; desséché à 100° il se conserve très-bien; il est décomposé par les acides étendus avec dégagement d'acide cyanhydrique. Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de manganocyanure de potassium, on obtient comme produit principal de la réaction du manganicyanure de potassium. L'hydrogène sulfuré est sans action sur le manganocyanure de potassium, et ramène à cet état une dissolution de manganicyanure.

Tels sont les faits principaux que je désirerais communiquer à la Société, tout en continuant cette étude.

Ces travaux ont été exécutés dans le laboratoire de M. Fremy au Muséum. Qu'il me soit permis, avant de terminer, d'adresser ici mes remerciements sincères à mon éminent professeur, dont la bienveillance et les bons conseils ne m'ont jamais fait défaut depuis mes débuts en chimie.

**Études comparatives sur la benzine perchlorée, la naphthaline perchlorée et le chlorure de Julin,**  
par MM. BERTHELOT et JUNGFLISCH.

On désigne sous le nom de chlorure de Julin un beau corps cristallisé, obtenu pour la première fois par hasard dans une fabrication d'acide nitrique. M. Regnault l'a reproduit par l'action de la chaleur rouge sur les vapeurs du chloroforme,  $C^3HCl^3$ , du perchlorure de carbone,  $C^2Cl^4$ , et du protochlorure de carbone,  $C^4Cl^4$  (éthylène perchloré).

L'analyse de ce corps a fourni des nombres voisins de ceux qui répondent à la formule  $C^4Cl^3$ , laquelle a été adoptée pendant longtemps.

Cependant cette formule ne s'accorde pas avec les analogies tirées des propriétés physiques. En effet, le chlorure de Julin bout à une température très-élevée, 330° environ, comme nous le dirons tout à l'heure; tandis que le chlorure d'éthylène,  $C^4H^4Cl^2$ , lequel renfermerait le même nombre d'équivalents de carbone et de chlore, bout à 84° seulement. En outre, l'éthylène perchloré,  $C^4Cl^4$ , plus riche en chlore et qu'il semble dès lors permis de croire moins volatil que les composés moins chlorurés et également carburés, bout à 120°. Il est donc probable que le chlorure de Julin répond à une formule plus élevée, sans doute à un multiple de  $C^4Cl^2$ .

Un nouvel argument peut être tiré de l'action exercée par l'hydrogène. En effet, le chlorure de Julin, chauffé au rouge vif dans un courant d'hydrogène, produit un carbure cristallisé, à équivalent élevé et semblable à la naphthaline.

Ajoutons encore les faits suivants, publiés par M. H. Bassett, il y a quelques mois : le chlorure de Julin, préparé au moyen du chloroforme, possède le même point de fusion que la benzine perchlorée, et sa densité de vapeur s'accorde avec la formule  $C^{12}Cl^6$ . D'où l'auteur conclut, avec M. H. Müller, à l'identité de la benzine perchlorée et du chlorure de Julin.

Nous étions arrivés à la même conclusion de notre côté, dans des recherches exécutées l'an dernier, mais demeurées inédites, sur l'étude comparative du chlorure de Julin, de la benzine perchlorée et de la naphthaline perchlorée. Comme ces recherches renferment quelques observations nouvelles et qu'elles confirment d'ailleurs celles de M. Bassett, nous croyons utile de les publier.

Nos observations ont porté sur les substances suivantes :

- I. Benzine perchlorée.
- II. Chlorure de carbone,  $(C^4Cl^2)^n$ , préparé au moyen du chloroforme.
- III. Chlorure de carbone,  $(C^4Cl^2)^n$ , préparé au moyen du perchlorure de carbone.
- IV. Naphthaline perchlorée.

La benzine perchlorée a été obtenue en traitant d'abord la benzine par le chlore en présence d'un peu d'iode; puis on a épuisé l'action du chlore en faisant intervenir le chlorure d'antimoine.

Le chlorure de Julin a été préparé d'abord au moyen du chloroforme dirigé à travers un tube rouge; puis on a purifié le produit, par des sublimations et des cristallisations dans le sulfure de carbone.

On a opéré de même avec le perchlorure de carbone,  $C^2Cl^4$ . Le com-

posé résultant avait semblé d'abord distinct du précédent; mais les différences ont disparu par le fait des purifications.

- Enfin la naphthaline perchlorée a été obtenue en faisant agir d'abord le chlore sur la naphthaline, puis en épuisant l'action du chlore avec le concours du chlorure d'antimoine et en sublimant le produit. On a fait cristalliser la naphthaline perchlorée dans le sulfure de carbone par évaporation spontanée; puis on en a vérifié la composition par l'analyse (1).

Le corps ainsi obtenu ne paraît pas être identique avec la naphthaline perchlorée de Laurent; substance que l'un de nous a eu occasion de préparer il y a une vingtaine d'années, mais dont il n'avait pas conservé d'échantillon. L'aspect du nouveau corps est différent; il cristallise en gros prismes volumineux, au lieu de fines aiguilles fragiles. Il paraît plus soluble dans les dissolvants et plus altérable par les réactifs. Les deux composés sont légèrement jaunâtres. La forme cristalline du composé de Laurent n'a pas été suffisamment décrite pour permettre une comparaison rigoureuse. Ce composé avait d'ailleurs été préparé par Laurent sans l'intermédiaire du chlorure d'antimoine.

Nous avons déterminé pour chacune des substances qui viennent d'être définies :

- 1° Le point de fusion;
- 2° Le point d'ébullition;
- 3° La solubilité dans le sulfure de carbone;
- 4° La forme cristalline;
- 5° L'action de divers réactifs, et spécialement celle de l'hydrogène libre ou naissant.

#### 1° Points de fusion.

Benzine perchlorée : 226°.

Chlorure de Julin (du chloroforme) : 226°.

Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone) : 226°.

Naphthaline perchlorée : 135°.

Ces températures sont corrigées de la partie de la tige du thermomètre extérieure au liquide et du déplacement du zéro. Elles représentent les points fixes de solidification, déterminés sur une quantité notable de matière fondue.

(1) L'analyse de ce corps, en gros et beaux cristaux, a fourni des nombres voisins de la composition théorique, mais en réalité intermédiaires entre ceux de la naphthaline perchlorée,  $C^{10}Cl^6$ , et ceux du chlorure de naphthaline perchlorée,  $C^{10}Cl^{10}$ . Il semble que ce dernier composé soit le produit direct de la réaction, mais qu'il se transforme en naphthaline perchlorée par la distillation.

## 2° Points d'ébullition.

## I. Benzine perchlorée :

Thermomètre à mercure (corrigé) : 326°.

Thermomètre à air de M. Berthelot : 332°.

## II. Chlorure de Julin (du perchlorure de carbone) :

Autre thermomètre à mercure (corrigé) : 331°.

Ces chiffres peuvent être regardés comme identiques, dans les limites d'erreur des expériences (1).

## III. Naphtaline perchlorée :

Thermomètre à air de M. Berthelot : 403°.

Les points d'ébullition des substances précédentes ne sont pas absolument fixes, parce qu'elles éprouvent un commencement de décomposition sous l'influence de la chaleur. On reviendra tout à l'heure sur ce fait.

On peut tirer de ces chiffres une remarque intéressante, pour préciser l'influence qu'exerce la substitution du chlore à l'hydrogène sur le point d'ébullition.

En effet la substitution de 6 équivalents de chlore à 6 équivalents d'hydrogène dans la benzine,



élève de  $330 - 80 = 250^\circ$  le point d'ébullition; soit  $42^\circ$  environ par équivalent substitué.

Mais la substitution de 8 équivalents de chlore à 8 équivalents d'hydrogène dans la naphtaline,



élève de  $403 - 218 = 185^\circ$  le point d'ébullition; soit  $23^\circ$  environ par équivalent substitué.

Ces chiffres montrent que l'influence de la substitution sur les points d'ébullition diffère beaucoup dans les deux séries benzéniques et naphthaliques. Du reste, on peut observer des différences analogues dans d'autres séries. Ainsi :

L'éthylène bichloré,  $C^2H^2Cl^2$ , bout vers

40°

Et l'éthylène perchloré,  $C^2Cl^4$ , bout à

122°

---

 82°

Soit  $41^\circ$  par équivalent substitué.

(1) Les différences entre ces nombres ne dépassent pas celles que l'on observe entre divers thermomètres à mercure, construits avec le plus grand soin. Au-dessus de  $300^\circ$ , ces instruments cessent d'être absolument comparables entre eux et avec le thermomètre à air, à moins de faire un travail spécial sur chaque thermomètre; c'est ce qui résulte des recherches classiques de M. Regnault.



Tandis que le chlorure d'éthylène bichloré,  $C^4H^2Cl^4$ ,

bout à

135°

Et le chlorure d'éthylène perchloré,  $C^4Cl^6$ , bout à

182°

---

47°

Soit 23° par équivalent substitué.

### 3° Solubilités dans le sulfure de carbone.

On a déterminé simultanément les solubilités des composés dans le sulfure de carbone, en procédant par voie d'épuisement successif et de refroidissement, et en opérant sur un excès de matière solide. — Les expériences ont été faites au sein d'un bain d'eau, maintenu à une température rigoureusement fixe et identique pour tous les corps mis en expérience, c'est-à-dire qu'elles sont essentiellement comparatives.

A cet effet, on a pris une certaine quantité de chaque corps, on l'a pulvérisée finement, on l'a mêlée avec du sulfure de carbone, employé en quantité capable de dissoudre une portion seulement de la matière; on a chauffé légèrement, ce qui n'a pas tout dissous; on a agité, puis laissé refroidir, et on a maintenu pendant quelques heures la dissolution à une température fixe et en contact avec l'excès de matière solide. Alors seulement on a prélevé 20<sup>cc</sup> de la solution saturée, l'on a évaporé et pesé le résidu. C'est ce que nous appellerons le 1<sup>er</sup> traitement.

On a décanté alors la totalité des liqueurs saturées surnageant l'excès de matière solide. On a versé sur celle-ci un nouveau volume de sulfure de carbone, chauffé légèrement, agité, laissé refroidir et maintenu à une température fixe, toujours en présence d'un excès de la matière solide. 20<sup>cc</sup> de cette seconde liqueur ont été évaporés et le résidu pesé: c'est le 2<sup>e</sup> traitement.

On a encore décanté les liqueurs saturées, on a versé sur le résidu du sulfure de carbone et on a répété les opérations ci-dessus, toujours en présence d'un excès du composé solide; ce qui constitue le 3<sup>e</sup> traitement.

On a obtenu, en suivant cette marche, les poids que voici pour la matière dissoute dans 20<sup>cc</sup> de solution sulfocarbonique saturée.

1<sup>er</sup> traitement. — Saturation à 15°. 20<sup>cc</sup> renferment :

|                                                   |                      |
|---------------------------------------------------|----------------------|
| Benzine perchlorée                                | 0 <sup>gr</sup> ,436 |
| Chlorure de Julin (du chloroforme)                | 0 <sup>gr</sup> ,451 |
| Chlorure de Julin (du perchlo-<br>ure de carbone) | 0 <sup>gr</sup> ,485 |

2° *traitement*. — Saturation à 13°. 20<sup>cc</sup> renferment :

|                                                    |                      |
|----------------------------------------------------|----------------------|
| Benzine perchlorée                                 | 0 <sup>gr</sup> ,406 |
| Chlorure dérivé de C <sup>2</sup> HCl <sup>3</sup> | 0 <sup>gr</sup> ,405 |
| Chlorure dérivé de C <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup>  | 0 <sup>gr</sup> ,415 |

3° *traitement*. — Saturation à 14°. 20<sup>cc</sup> renferment :

|                                                    |                      |
|----------------------------------------------------|----------------------|
| Benzine perchlorée                                 | 0 <sup>gr</sup> ,416 |
| Chlorure dérivé de C <sup>2</sup> HCl <sup>3</sup> | 0 <sup>gr</sup> ,433 |
| Chlorure dérivé de C <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup>  | 0 <sup>gr</sup> ,421 |

4° *traitement* (sur un produit déposé par cristallisation dans le sulfure de carbone bouillant). — Saturation à 12°. 20<sup>cc</sup> renferment :

|                                                    |       |
|----------------------------------------------------|-------|
| Benzine perchlorée                                 | 0,391 |
| Chlorure dérivé de C <sup>2</sup> HCl <sup>3</sup> | 0,396 |
| Chlorure dérivé de C <sup>2</sup> Cl <sup>4</sup>  | 0,392 |

Ces chiffres établissent l'identité des trois corps.

Au contraire, la naphthaline perchlorée, beaucoup plus soluble, a fourni :

1° *traitement*. — Saturation à 15°. 20<sup>cc</sup> renferment :

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Naphtaline perchlorée | 5 <sup>gr</sup> ,860 |
|-----------------------|----------------------|

2° *traitement*. — Saturation à 14°. 20<sup>cc</sup> renferment :

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Naphtaline perchlorée | 5 <sup>gr</sup> ,188 |
|-----------------------|----------------------|

3° *traitement*. — Saturation à 14°. 20<sup>cc</sup> renferment :

|                       |                      |
|-----------------------|----------------------|
| Naphtaline perchlorée | 5 <sup>gr</sup> ,136 |
|-----------------------|----------------------|

#### 4° *Formes cristallines.*

La naphthaline perchlorée cristallise en gros prismes droits à base rectangulaire dont les axes sont entre eux

$$:: 2,375 : 1,460 : 1000.$$

La forme de ce corps et celle de la benzine perchlorée seront décrites avec détail dans le travail complet que M. Jungfleisch publiera prochainement sur les dérivés chlorés de la benzine.

#### 5° *Réactions.*

En général, la benzine perchlorée et le chlorure de Julin se comportent exactement de la même manière. Ce sont des corps beaucoup plus stables que la naphthaline perchlorée.

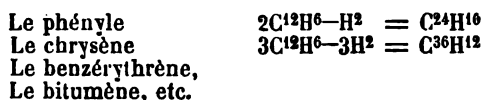
*Chaleur.* — I. Sous l'influence de la chaleur nécessaire pour la distiller, et surtout si l'on surchauffe à dessein les parois des vases, la benzine perchlorée éprouve un commencement de décomposition.

Il se dégage un peu de chlore gazeux et il se forme de nouveaux chlorures de carbone, moins volatils que la benzine perchlorée.

Ces composés sont colorés en jaune rougeâtre, peut-être par un principe distinct de la masse principale. Ils sont plus solubles dans le sulfure de carbone que la benzine perchlorée, et se concentrent dans les eaux mères, lorsqu'on traite par ce dissolvant les portions plus fixes qui restent dans la cornue vers la fin de la distillation de la benzine perchlorée.

II. Le chlorure de Julin préparé soit avec le chloroforme, soit avec le perchlorure de carbone, renferme des substances analogues à celles que je viens de signaler, et formées sous l'influence de la chaleur, en même temps que le chlorure de Julin lui-même.

Nous nous bornons à signaler l'existence de ces nouveaux composés, lesquels se produisent en trop petite quantité pour se prêter aisément à une étude spéciale. Ce sont évidemment des chlorures de carbone, et même des chlorures plus condensés et plus carbonés que la benzine perchlorée. Ils répondent aux dérivés pyrogénés de la benzine, formés par condensation du carbone et perte partielle de l'hydrogène, tels que :



III. La naphthaline perchlorée perd également du chlore pendant la distillation; elle fournit de nouveaux chlorures de carbone, résinoïdes, rouge orangé, moins volatils que la naphthaline perchlorée, et qui se concentrent dans les dernières eaux mères sulfocarboniques, lorsqu'on fait cristalliser au sein du sulfure de carbone les produits distillés. Ce commencement de décomposition est plus marqué avec la naphthaline perchlorée qu'avec la benzine perchlorée.

*Potasse.* — I. La benzine perchlorée, chauffée sur une lampe avec de l'hydrate de potasse dans un tube fermé par un bout, se sublime sans décomposition apparente.

II. La naphthaline perchlorée se comporte tout autrement. Chauffée avec l'hydrate de potasse, elle émet des vapeurs violettes, en étant vivement attaquée. Ce phénomène est fort caractéristique.

La potasse, reprise par l'eau, fournit une liqueur brune, dont l'acide chlorhydrique précipite des flocons humoïdes.

Il y a là une réaction intéressante et qui mériterait d'être étudiée avec soin.

*Hydrogène naissant.* — La réaction de l'hydrogène sur la benzine perchlorée et sur la naphthaline perchlorée peut être étudiée dans diverses conditions. Nous rappellerons d'abord l'action de l'acide iodhydrique à 275°, action équivalente à celle de l'hydrogène naissant.

I. D'après les expériences que l'un de nous a publiées dans ce Recueil, la benzine perchlorée peut être changée en carbures d'hydrogène par l'acide iodhydrique. Suivant la proportion du corps hydrogénant (1), on obtient :

|                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| soit la benzine elle-même | $C^{12}H^6$ ,    |
| soit l'hydrure d'hexylène | $C^{12}H^{14}$ . |

II. Ces deux réactions ont été reproduites avec le chlorure de Julin ; elles en établissent complètement la constitution.

III. La naphthaline perchlorée peut être également changée par l'acide iodhydrique dans les mêmes carbures saturés que la naphthaline elle-même (2), et spécialement en hydrure d'octylène et hydrure d'éthylène : réaction fort différente de celles de la benzine perchlorée.

*Hydrogène libre.* — Nous nous sommes attachés à étudier la réaction de l'hydrogène libre sur la benzine perchlorée et sur la naphthaline perchlorée. A cet effet, il suffit de faire passer lentement la vapeur du corps chloruré, en même temps qu'un courant d'hydrogène, à travers un long tube de verre dur, rempli de pierre ponce et chauffé jusqu'au ramollissement.

I. La naphthaline perchlorée est ainsi attaquée bien plus aisément que la benzine perchlorée. Elle reproduit de la naphthaline et surtout des carbures résineux et colorés (3), semblables à ceux qui prennent naissance lorsqu'on dirige un courant de naphthaline en vapeur à travers un tube de porcelaine rouge de feu.

Les carbures qui viennent d'être signalés ressemblent beaucoup au dinaphtyle brut,  $C^{40}H^{14}$ , corps que nous avons examiné comparative-ment; ils renferment probablement une grande quantité de ce carbure, dérivé, comme on sait, de la naphthaline par déshydrogénation (4). Mais nous n'avons réussi à trouver aucun caractère précis pour distinguer le dinaphtyle des autres carbures d'hydrogène. Nous ne pouvons donc

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. ix, p. 17 et suivantes.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. ix, p. 295.

(3) Ces corps retiennent un peu de chlore, qu'il est difficile d'éliminer entièrement.

(4) On l'obtient, d'après M. Lossen, soit en oxydant la naphthaline au moyen de l'acide chromique, soit en faisant agir le sodium sur la naphthaline bromée. Nous avons préparé le dinaphtyle par oxydation.

pas affirmer avec certitude son identité avec les dérivés pyrogénés de la naphthaline ou bien de la naphthaline perchlorée, quoique cette identité soit probable.

II. La benzine perchlorée résiste mieux à l'hydrogène que la naphthaline perchlorée. En opérant dans un tube de verre vert, il arrive, en général, que la plus grande partie de la benzine perchlorée traverse sans altération. Cependant une proportion notable se trouve changée en un carbure d'hydrogène, comme il a été dit au début de cette note. Pour isoler ce carbure, on lave avec l'alcool absolu froid la matière sublimée dans les allonges adaptées au tube de verre, ainsi que l'anneau de matière condensé à l'extrémité du tube lui-même. Le carbure se dissout, tandis que la benzine perchlorée demeure à peu près insoluble dans l'alcool froid. On a soin d'ailleurs de ne pas employer un trop grand volume d'alcool. On filtre, et on ajoute à l'alcool deux ou trois volumes d'eau. Le carbure se précipite en abondance; on le laisse se rassembler, puis on le recueille sur un petit filtre, recouvert avec une lame de verre pour empêcher la volatilisation; on l'exprime, on le redissout dans l'alcool ordinaire froid, et on le reprécipite par l'eau.

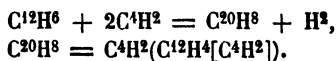
Le nouveau corps se dissout aisément dans l'alcool froid et surtout bouillant, d'où il se dépose en fines et longues aiguilles incolores. Il est fort soluble dans l'éther et dans le toluène. Il se sublime aisément sous l'influence de la chaleur. Il fond au voisinage de 80°. Son odeur rappelle à la fois celle de la naphthaline et celle de l'acide pyrogallique brut. Il n'a paru fournir aucun précipité spécial, soit avec l'acide picrique en solution alcoolique, soit avec le réactif anthracéno-nitré.

Ce corps est semblable à la naphthaline par son aspect, son odeur, son point de fusion, sa composition. Cependant une étude plus approfondie nous a montré qu'il en est distinct. Il est également distinct des carbures solides connus, tels que l'anthracène, l'acénaphène, le stilbène, le fluorène, et même le phényle et le chrysène, avec lesquels son origine nous portait d'abord à le comparer. Nous en poursuivons l'étude, malgré les difficultés que présente la préparation de ce nouveau carbure en proportion considérable.

Ce qui nous a engagés à examiner de plus près le carbure formé par la transformation du chlorure de Julin, c'est d'une part l'identité désormais incontestable de ce chlorure avec la benzine perchlorée; et, d'autre part, l'impossibilité de former la naphthaline par une transformation régulière de la benzine seule, contrairement aux opinions répandues jusqu'à ces derniers temps.

Insistons sur ce point qui est fort important dans la théorie des

carbures pyrogénés. L'un de nous a prouvé, par des expériences synthétiques, que la naphthaline résulte de l'association régulière d'une molécule de benzine avec deux molécules d'acétylène (ou d'éthylène):



Toutes les fois que la benzine, l'éthylène (ou l'acétylène) se trouvent en réaction à la température rouge, la naphthaline prend naissance. Mais, inversement, lorsqu'on soumet la naphthaline seule et libre à l'action de la chaleur, on n'obtient pas la moindre trace de benzine.

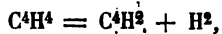
La benzine naissante ne doit donc pas pouvoir fournir davantage de naphthaline. C'est ce qu'il est facile de vérifier dans la distillation sèche des benzoates. Les carbures cristallisés qui prennent naissance à la fin de cette distillation ne renferment pas trace de naphthaline. Mais le principal de ces carbures est constitué par le phényle,  $\text{C}^{24}\text{H}^{10}$ , c'est-à-dire par un carbure dérivé de 2 molécules de benzine, et qui prend aussi naissance par l'action de la chaleur rouge sur la benzine libre.

De même, la benzine perchlorée, traitée par l'hydrogène, ne fournit pas de naphthaline, ainsi qu'il vient d'être établi; mais elle engendre un carbure nouveau, dont l'étude offrira sans doute quelque intérêt théorique.

L'identité du chlorure de Julin avec la benzine perchlorée apporte encore une autre preuve à l'appui des nouvelles théories relatives à la formation des carbures pyrogénés.

En effet, la transformation des chlorures de carbone en chlorures de plus en plus condensés et de moins en moins hydrogénés, c'est-à-dire celle des corps  $\text{C}^2\text{Cl}^4$  et  $\text{C}^4\text{Cl}^4$  en  $\text{C}^{12}\text{Cl}^6$ , est parallèle à la transformation des carbures d'hydrogène correspondants en carbures de plus en plus condensés et de moins en moins hydrogénés, et spécialement en benzine; c'est ainsi que les carbures  $\text{C}^2\text{H}^4$  et  $\text{C}^4\text{H}^4$  fournissent  $\text{C}^{12}\text{H}^6$ .

Mais, dans la série des carbures d'hydrogène, ces transformations s'opèrent par l'intermédiaire d'un terme fondamental, l'acétylène,  $\text{C}^4\text{H}^2$ ; c'est d'abord la formation de l'acétylène par des réactions simples, soit aux dépens de l'éthylène :



soit aux dépens du formène :



et c'est ensuite la métamorphose polymérique dudit acétylène :

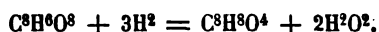


qui permettent d'interpréter la production de la benzine.

Au contraire, dans la série des chlorures de carbone, il nous manque encore le terme fondamental correspondant à l'acétylène,  $C^4Cl^2$ , c'est-à-dire l'acétylène perchloré, lequel se transformerait sans doute en chlorure de Julin  $C^{12}Cl^6$ .

**Transformation des acides bibasiques en acides monobasiques,**  
par M. BERTHELOT.

Cette transformation peut être effectuée par l'action de l'acide iodhydrique. Par exemple, l'acide succinique, chauffé à  $280^\circ$  avec une proportion d'hydracide insuffisante pour le changer complètement en hydrure de butylène, donne naissance à une grande quantité d'acide butyrique parfaitement pur :



Je reviendrai sur ce fait et sur ses conséquences théoriques.

**Sur une modification au nouveau thermomètre pour les hautes températures,** par M. BERTHELOT (1).

Cette modification consiste à construire le réservoir du thermomètre en argent et à le prolonger par étirement et sans soudure en un tube du même métal long de 2 mètres et dont le diamètre intérieur soit inférieur à un cinquième de millimètre. On réunit l'extrémité de ce fil d'argent avec un tube de verre capillaire, de même diamètre intérieur, en évitant de laisser aucune chambre d'air au point de jonction. Le tube de verre présente d'abord une partie horizontale, puis il se recourbe vers la terre verticalement, et offre les mêmes dispositions que j'ai décrites précédemment.

La modification que je viens de signaler diminue la fragilité de l'instrument et permet de l'introduire plus aisément dans les lieux dont on veut connaître la température, en raison de la flexibilité du fil d'argent : en outre, on peut déterminer les températures jusqu'au voisinage du point de fusion de l'argent, c'est-à-dire jusque vers 1000 degrés.

Il faut éviter le contact direct du réservoir avec les métaux, les alliages et les corps sulfurés, iodurés, etc.

Les points fixes sont l'ébullition de l'eau, celle du mercure, celle du soufre et celle du cadmium; ils doivent être déterminés en plaçant

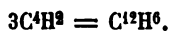
(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 387 (1868).

le réservoir au fond d'un long tube de fer étroit et plongé dans la vapeur.

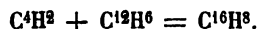
Cet instrument a été construit par M. Golaz, rue des Fossés-Saint-Jacques.

**Sur les carbures pyrogénés, par M. BERTHELOT.**

Les carbures pyrogénés sont engendrés par l'action réciproque et directe des carbures plus simples, tels que le gaz oléfiant, l'acétylène, la benzine, etc. J'ai établi ce résultat général par des expériences très-nettes, exécutées sur les carbures libres, pris deux à deux et mis en réaction. J'ai reconnu, par exemple, que l'acétylène chauffé au rouge sombre se change peu à peu en benzine, par la réunion de trois molécules :



La benzine réagit à son tour, soit sur l'acétylène, soit sur le gaz oléfiant, pour donner naissance au styrolène :



Le styrolène s'unit à l'acétylène pour former d'abord l'hydrure de naphthaline, dont l'existence est transitoire :



et consécutivement la naphthaline elle-même, corps beaucoup plus stable :



La naphthaline agit encore sur l'acétylène et sur l'éthylène libres pour constituer l'acénaphène, le plus beau peut-être des carbures contenus dans le goudron de houille :



Et ainsi de suite indéfiniment. Chacune de ces réactions a été vérifiée individuellement. Toutes ont lieu, je le répète, directement et sur les carbures d'hydrogène libres.

Mais, s'il en est ainsi, si les actions réciproques et directes des carbures pyrogénés se manifestent avec le même caractère de nécessité que les réactions ordinaires de la chimie minérale, il en résulte que : partout où l'acétylène prend naissance à la température rouge, on doit obtenir la même suite de réactions, et observer la formation méthodique de la série de carbures d'hydrogène que je viens d'énumérer.



J'ai cru utile de vérifier cette conclusion par des expériences directes, exécutées sur les carbures qui fournissent l'acétylène en vertu des réactions les plus régulières ; je veux parler du gaz oléfiant ou éthylène, lequel produit l'acétylène par une simple perte d'hydrogène :



et du formène, ou gaz des marais, lequel produit l'acétylène par une condensation régulière :



I. J'ai donc fait passer le gaz oléfiant pur et sec à travers un tube de porcelaine rouge de feu, en évitant d'élever trop haut la température. Si l'on dirige les gaz dans l'acide nitrique fumant, de façon à absorber la vapeur de benzine, il suffit de décomposer quelques litres de gaz oléfiant pour pouvoir manifester la benzine avec pleine évidence. A cet effet, on précipite par l'eau la nitrobenzine, on la récolte en agitant le liquide avec un peu d'éther ; on distille dans une petite cornue, pour chasser l'éther ; puis on ajoute de la limaille de fer et de l'acide acétique. On distille doucement, on neutralise la liqueur distillée avec un peu de chaux, et l'on peut produire alors avec le chlorure de chaux la magnifique coloration bleue qui caractérise l'aniline. Elle se produit avec une telle intensité, au moyen des produits pyrogénés du gaz oléfiant, qu'il suffirait de détruire une centaine de centimètres cubes de gaz, et peut-être moins encore, pour obtenir les réactions de la benzine.

Cependant, j'ai cru devoir répéter l'expérience sur une plus grande échelle, afin d'isoler en nature la benzine elle-même et, s'il se pouvait, les autres carbures pyrogénés prévus par la théorie. J'ai fait passer les gaz de la réaction à travers un tube en U, refroidi et communiquant avec un petit récipient par une tubulure verticale, placée à la partie médiane et inférieure du tube en U. J'ai condensé ainsi une certaine proportion d'un liquide goudronneux, que j'ai soumis ensuite à des rectifications. J'en ai extrait les corps suivants :

1° La benzine liquide et pure,  $\text{C}^{12}\text{H}^6$ , dont il est facile de vérifier les caractères.

2° Le styrolène pur,  $\text{C}^{10}\text{H}^8$ . J'ai caractérisé ce carbure par son état, son odeur, son point d'ébullition (vers  $145^\circ$ ), ses promptes transformations en polymères au contact de l'iode et de l'acide sulfurique, enfin et surtout par la formation de l'iodure cristallisé que le styrolène forme

lorsqu'on l'agite avec une solution aqueuse et concentrée d'iodure de potassium ioduré, et que l'on étend presque au-sitôt la liqueur. La forme cristalline de cet iodure, étudiée au microscope, et son changement spontané en iode et polystyrène, dans l'espace de quelques heures, sont extrêmement caractéristiques; car toutes ces propriétés ne se manifestent qu'avec le styrène, et même seulement avec le styrène très-pur. J'ai ainsi caractérisé le styrène formé aux dépens du gaz oléfiant. Dans cette décomposition, la proportion en est moindre que celle de la benzine.

La benzine et le styrène sont les seuls carbures volatils au-dessous de 200 degrés qui prennent naissance en proportion appréciable; ce qui confirme la régularité des relations qui existent entre le corps décomposé et les produits de sa métamorphose.

3° Vers 200 degrés et au-dessus, distillent divers liquides, qui ne tardent pas à se prendre en une masse cristalline. Je pense que les plus volatils de ces liquides sont formés par l'hydrure de naphthaline, dont ils possèdent l'odeur et le degré de volatilité. Mais je ne connais point jusqu'ici de réaction propre à caractériser de petites quantités de ce carbure: sa formation n'est donc point démontrée. Au contraire, il est facile de reconnaître que les cristaux condensés dans la partie la plus volatile sont constitués par la naphthaline. Ce même carbure se manifeste d'ailleurs avec son aspect et ses formes ordinaires dans l'allonge traversée par le courant gazeux pendant la décomposition. J'y insiste d'autant moins que M. Magnus a déjà observé, il y a bien longtemps, la formation de la naphthaline dans la décomposition du gaz oléfiant.

II. Je vais maintenant exposer la décomposition par la chaleur rouge du formène ou gaz des marais. Cette décomposition fournit d'abord de l'acétylène, comme je l'ai constaté il y a sept ans, mais en moindre quantité que celle du gaz oléfiant.

La benzine prend aussi naissance, comme il est facile de s'en assurer, en dirigeant quelques litres de gaz des marais à travers un tube rouge, puis au sein de l'acide nitrique fumant. J'ai ainsi obtenu successivement: la nitrobenzine, l'aniline et la belle coloration bleue qui caractérise cette substance.

Enfin, la naphthaline se condense dans les allonges, avec ses caractères ordinaires, conformément aux observations que j'ai publiées il y a plusieurs années sur la décomposition du gaz des marais.

En résumé, la formation de l'acétylène,  $C^4H^2$ , qui représente le produit ultime des décompositions pyrogénées, a pour conséquence la

formation nécessaire d'une certaine quantité de benzine,  $C^{12}H^6$ , par condensation polymérique. Mais, la benzine et l'acétylène se trouvant en présence à la température rouge, la formation du styrolène,  $C^{12}H^8$ , est une nouvelle conséquence de leur action réciproque. La formation de la naphthaline résulte à son tour de l'action réciproque entre l'acétylène et le styrolène, ou, d'une manière plus éloignée, entre la benzine et l'acétylène.

Cette formation presque universelle de la naphthaline, reconnue par tant d'observateurs, a été aperçue tout d'abord, parce que le carbur est cristallisé et doué de propriétés très-caractéristiques : mais elle était demeurée jusqu'ici sans explication, faute d'avoir reconnu la présence non moins universelle de la benzine, et surtout la présence et les actions directes de l'acétylène, générateur fondamental des carbures pyrogénés.

---

## ANALYSE DES MÉMOIRES DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER.

---

### CHIMIE MINÉRALE.

**Moyen simple de dépouiller d'acide chlorhydrique l'acide azotique du commerce.** par M. Maurice GALETTI (1).

L'acide azotique du commerce contient, on le sait, plus ou moins d'acide chlorhydrique. Au lieu du procédé de la distillation sur l'azotate d'argent, dont le succès dépend de conditions qui sont discutées dans la note, l'auteur préfère celui qui consiste à soumettre l'acide azotique à l'ébullition pendant une heure environ, dans un matras à col un peu large. Il se forme du chlore, qui est expulsé ainsi que l'acide hypoazotique. L'ébullition est très-régulière, moyennant l'emploi d'un fragment de pierre ponce préalablement traitée par l'acide azotique pur et lavée ensuite à l'eau distillée. On obtient de l'acide azotique pur et incolore.

Ce mode de purification de l'acide azotique est, du reste, indiqué dans le *Traité de chimie* de Gmelin.

(1) Communication de l'auteur.

**Expériences de la perméabilité de la fonte par les gaz de la combustion, par MM. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE  
et TROOST (1).**

L'appareil dont on a fait usage a pour partie principale un poêle de fonte composé d'un cylindre qui communique avec l'extérieur par deux ouvertures : l'une, latérale, permet l'arrivée de l'air sous la grille; l'autre, située à la partie supérieure, aboutit au tuyau de tirage. C'est par cette dernière ouverture que l'on introduisait le combustible, coke, houille ou bois.

Le poêle a été successivement porté aux différentes températures entre le rouge sombre et le rouge vif. Il est entouré d'une enveloppe en fonte qui, reposant dans des rainures ménagées en haut et en bas du poêle, forme autour de lui une chambre qui ne communique avec l'air extérieur que par les interstices restés dans les rainures entre l'enveloppe et le cylindre.

Les gaz puisés dans la chambre-enveloppe sont appelés par un compteur placé à la suite des appareils d'absorption; ils se dépouillent de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau en traversant des tubes en U remplis de ponce imbibée d'acide sulfurique concentré ou de potasse caustique. Quand ils ont été ainsi purifiés, ils arrivent sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge. L'hydrogène et l'oxyde de carbone s'y changent en vapeur d'eau et en acide carbonique. Pour doser ces substances on les fait passer dans des tubes tarés, contenant, les premiers de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, les seconds de la potasse liquide et en fragments, ou de la baryte. Les gaz se rendent ensuite au compteur qui les aspire pour les rejeter dans l'atmosphère.

*(Voir le tableau, page 461.)*

Ces résultats s'expliquent facilement par la porosité reconnue par M. Deville dans le fer et qui existe à un degré plus grand encore dans la fonte.

D'ailleurs, M. Graham a montré que le fer absorbe au rouge 4,15 fois son volume d'oxyde de carbone quand on l'expose à une atmosphère de ce gaz.

L'oxyde de carbone se diffuse à l'extérieur, dans l'atmosphère, d'une manière continue.

(1) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 83 (1868).

| Numéros<br>des<br>expériences. | Durée<br>des<br>expériences. | Volume<br>de<br>l'air aspiré. | Température<br>moyenne<br>de l'air<br>dans<br>le compteur. | Pression<br>atmosphé-<br>rique. | Volume<br>moyen aspiré<br>par<br>minute. | Vapeur<br>d'eau<br>recueillie<br>après<br>l'oxyde<br>de cuivre. | Hydrogène<br>par<br>1000 litres<br>d'air. | Acide<br>carbonique<br>recueilli<br>après<br>l'oxyde<br>de cuivre. | Oxyde<br>de carbone<br>dédutt<br>de<br>l'acide<br>carbonique<br>par<br>1000 litres<br>d'air. | Volume<br>total<br>des deux gaz<br>par<br>1000 litres<br>d'air. |
|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|                                | h. m.                        | litres.                       |                                                            | mill.                           | litres.                                  | milligr.                                                        |                                           | milligr.                                                           |                                                                                              |                                                                 |
| N° 1.....                      | 6.00                         | 90                            | 25.0                                                       | 757.0                           | 0.250                                    | 72                                                              | 1.072                                     | 425                                                                | 0.710                                                                                        | 1.782                                                           |
| N° 2.....                      | 18.5                         | 270                           | 23.5                                                       | 760.0                           | 0.250                                    | 61                                                              | 0.303                                     | 653                                                                | 1.320                                                                                        | 1.623                                                           |
| N° 3.....                      | 7.27                         | 100                           | 22.4                                                       | 764.0                           | 0.230                                    | 19                                                              | 0.250                                     | 79                                                                 | 0.430                                                                                        | 0.680                                                           |
| N° 4.....                      | 21.00                        | 213                           | 26.0                                                       | 763.4                           | 0.170                                    | 117                                                             | 0.736                                     | 203                                                                | 0.520                                                                                        | 1.256                                                           |
| N° 5.....                      | 12.30                        | 133.5                         | 26.3                                                       | 762.6                           | 0.186                                    | 25                                                              | 0.230                                     | 57                                                                 | 0.220                                                                                        | 0.450                                                           |
| N° 6.....                      | 27.00                        | 251                           | 23.8                                                       | 764.0                           | 0.155                                    | 147                                                             | 0.785                                     | 63                                                                 | 0.141                                                                                        | 0.925                                                           |

**Sur la préparation de l'oxyde de chrome cristallisé,**  
par **M. R. OTTO** (1).

Lorsqu'on chauffe modérément un tube rempli de bichromate de potasse et qu'on y fait passer un courant lent d'hydrogène, il se dégage de la vapeur d'eau en même temps que la réduction du sel s'accomplit.

Il se produit une décomposition dont l'équation suivante rend compte :



Après refroidissement, on traite le contenu du tube par de l'eau afin de dissoudre le chromate neutre; il reste de l'oxyde de chrome sous forme de petites paillettes vertes irisées; mises en suspension dans l'eau, elles rappellent les élytres de certains scarabées dorés. Cet oxyde est pour ainsi dire insoluble dans les acides. Chauffé, il se fonce. On obtient un produit très-beau en séparant, par lévigation, les parties grossières des portions ténues.

Suivant l'auteur, c'est grâce au chromate, neutre qui joue le rôle de dissolvant, qu'a lieu cette cristallisation; ce qui semble justifier cette appréciation c'est que l'acide chromique libre se transforme bien aussi en oxyde de chrome par l'action de l'hydrogène, mais sans présenter trace de cristallisation.

**Sur la préparation du thallium, par M. WOEHLER** (2).

On peut extraire avantageusement le thallium de la poussière provenant du grillage des pyrites de la manière suivante : on fait bouillir à plusieurs reprises la masse avec de l'eau faiblement aiguisée d'acide sulfurique, on filtre et on précipite le thallium par l'acide chlorhydrique (3). Il ne convient pas de concentrer préalablement la liqueur, qui alors déposerait de l'acide arsénieux. Le chlorure est lavé avec de l'eau froide et chauffé avec de l'acide sulfurique, pour être transformé en sulfate. On fait dissoudre le sel dans l'eau et on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 102. [Nouv. sér., t. LXVI.] Avril 1867.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLII, p. 263. [Nouv. sér., t. LXVI.] Mai 1867.

(3) On ne pourrait remplacer l'eau acide par l'eau pure, car pendant le refroidissement il se sépare fréquemment une poudre rouge qui est de l'iodure de thallium et qui provient probablement de l'iode que renferme le salpêtre du Chili qu'on emploie dans la fabrication de l'acide sulfurique.

précipite par du zinc; mais comme celui-ci est généralement impur, on préfère réduire par un courant électrique. On suspend dans le sel de thallium un large tube fermé dans le bas par une vessie et rempli d'eau acidulée; on fait plonger dans le liquide une lame de zinc qui est unie avec un fil de cuivre ou de platine recourbé jusque dans la solution de thallium. Tout le thallium se dépose sous forme de beaux cristaux sur le fil métallique; on les lave à l'abri de l'air, on les comprime entre des feuilles de papier, on les dessèche et on les fond avec du cyanure de potassium.

**Sur un chlorure double de thallium et de fer,**  
par **M. WOEHLEB** (1).

Lorsqu'on ajoute du chlorure de thallium récemment précipité et encore humide dans une dissolution de perchlorure de fer additionnée d'un grand excès d'acide azotique fumant, il se forme la combinaison



d'une belle couleur rouge de cinabre. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, et cristallise par le refroidissement en petits prismes rouges transparents. Certaines faces de ces cristaux présentent un vif reflet vert. Cette substance, inaltérable à l'air, se décompose immédiatement, au contact de l'eau, en chlorure de thallium blanc et en perchlorure de fer. On l'obtient à l'état sec, en la lavant avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'exposant sous une cloche avec de l'hydrate de chaux et chassant les dernières traces d'acide en la chauffant dans un courant d'acide carbonique sec.

**Faits pour servir à l'histoire du cérium,**  
par **M. WOEHLEB** (2).

On obtient les oxydes des métaux que renferme la célite en calcinant le mélange de leurs oxalates. On y ajoute environ autant de chlorure de potassium et de sel ammoniac, et on évapore avec précaution à siccité. On calcine dans un creuset de platine pour volatiliser le sel ammoniac, et après fusion on obtient une masse complètement soluble dans l'eau; on réduit en morceaux; on ajoute rapide-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 250. [Nouv. sér., t. LXVIII.] Novembre 1867.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 251. [Nouv. sér., t. LXVIII.] Novembre 1868, et *Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaft. zu Goettingen*, 1867, n° 22.

ment du sodium à la matière encore chaude, et on verse dans un creuset en terre fortement chauffé. Le feu est augmenté et on entend bientôt un bruissement, qui indique la réduction. Lorsque la masse est complètement fondue et que tout l'excès de sodium est volatilisé, on retire du feu pour éviter une décomposition rétrograde du chlorure de sodium par le métal. Il se forme un grand nombre de petits globules métalliques de cérium.

La couleur de ce métal est comprise entre celles du fer et du plomb; lorsqu'il est poli, il présente un éclat assez vif. Il est ductile au point de pouvoir être aplati; on peut le couper comme du plomb. Sa densité égale  $5,5 + 12^\circ$ . Ce chiffre est approximatif, car on n'a opéré que sur  $0^{\text{sr}},6$  de métal dont la surface n'était pas complètement nette.

Le cérium perd peu à peu son éclat à l'air, en bleuissant d'abord. A  $100^\circ$ , il commence à décomposer faiblement l'eau. L'acide chlorhydrique le dissout facilement. L'acide azotique concentré le dissout en le transformant en oxyde brun clair; à l'évaporation, il reste un sel blanc qui, par la calcination, donne un oxyde brun clair, insoluble dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique faible. L'acide sulfurique concentré dissout peu par peu cet oxyde avec une coloration jaune; cette solution a les caractères des oxydes de cérium. L'acide chlorhydrique dissout l'oxyde avec dégagement de chlore et forme un liquide incolore.

Lorsqu'on chauffe un globule de ce métal au chalumeau, il s'enflamme, brûle et fournit l'oxyde brun; si on élève brusquement la température, il se produit une explosion accompagnée de lumière et de projection d'étincelles. Il n'est aucun corps, sauf l'urane peut-être, qui présente un phénomène d'ignition aussi brillant.

Le cérium peut même, à l'état pulvérulent, s'enflammer au-dessous de  $100^\circ$ .

Lorsque la masse saline dans laquelle se trouvent les globules métalliques est traitée par l'eau, il se dégage de l'hydrogène; en même temps il se sépare une poudre cristalline brillante, d'un pourpre foncé, qui est l'oxychlorure,  $\text{CeCl} + 2\text{CeO}$ . On la traite par l'acide chlorhydrique faible, pour séparer du cérium métallique ainsi qu'un sel basique (1). Ce composé jaunit d'abord, lorsqu'on le chauffe, et il se dégage de l'acide chlorhydrique; les paillettes cependant conservent leur éclat et passent à la fin au brun clair. Avec l'acide sulfurique

(1) Dans un essai où il s'était formé peu de métal, il s'était produit au contraire une plus grande quantité d'oxychlorure.



concentré, il se dégage de l'acide chlorhydrique et il se forme une masse blanche qui est un sel de cérium, soluble dans l'eau. L'acide chlorhydrique concentré chaud n'attaque presque pas cette combinaison, mais l'acide azotique concentré la dissout, quoique lentement, en fournissant un liquide incolore (1).

**Recherches sur la réduction du niobium et du tantale,**  
par M. Ch. MARIGNAC (2).

L'auteur, après avoir établi que le véritable niobium libre était encore complètement inconnu, a repris ses recherches sur ce métal, en opérant par réduction sur un composé non oxygéné de niobium. Il a choisi le fluoniobate de potassium, obtenu en dissolvant le fluoxy-niobate ordinaire dans l'acide fluorhydrique et évaporant le produit à siccité.

La réduction de ce fluoniobate par le sodium donne lieu à une réaction très-vive, et une partie notable du produit se trouve projeté hors du creuset. Pour éviter cet inconvénient, il importe de fondre préalablement le fluoniobate avec son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium. La masse refroidie est pulvérisée et mêlée avec du sodium coupé en petits morceaux. Pour 1 partie de sodium on emploie 2 parties de fluoniobate. On recouvre le tout d'une couche de chlorure de sodium, en employant un creuset qui doit être en fer forgé. Toute la masse fondue et refroidie après la réaction se détache facilement par un coup de marteau donné à l'extérieur du creuset.

Le métal réduit est disséminé à l'état de poudre noire dans une scorie blanche à sa partie supérieure; cette poudre est surtout concentrée dans le centre du culot. On concasse et on traite par l'eau froide ou chaude. On lave par décantation. Pour purifier la masse insoluble, qui est un mélange de métal réduit et d'acide niobique ou de niobate insoluble, l'auteur n'a pu trouver d'autre moyen que l'emploi de l'acide fluorhydrique étendu, bien que celui-ci attaque le niobium lui-même. On fait bouillir jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène devienne très-sensible. On peut alors filtrer pour séparer la partie in-

(1) Lorsqu'on échauffe par l'eau la masse blanche qui se forme dans la préparation du métal, on obtient une solution qui, avec l'acide osmique, donne un osmate se transformant en hyposulfite d'osmium, en continuant mais le produit obtenu pendant la purification de l'oxychlorure au moyen de l'acide chlorhydrique est d'un violet pâle et fournit un osmate de même couleur qui, par continuation, fournit un oxyde d'osm. bien beaucoup plus foncé.

(2) *Archives des sciences de la Bibliothèque univers. de Genève*, Février 1908

soluble. En renouvelant ces traitements, on peut obtenir un produit assez pur, à la condition de perdre une certaine quantité de métal.

On obtient ainsi une poudre d'un noir foncé, si la réduction a été opérée à une température peu élevée, d'un noir grisâtre si la chaleur a été forte. La densité des divers produits a varié de 6 à 6,6. Cette poudre est insoluble dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide azotique et l'acide sulfurique étendu, même à l'ébullition. Elle est attaquée facilement par l'acide sulfurique concentré et bouillant, par l'acide fluorhydrique concentré et froid, par ce même acide étendu et bouillant. Une lessive bouillante de potasse l'attaque également, ainsi que le bisulfate de potasse en fusion.

Chauffé bien au-dessous du rouge, ce corps s'oxyde et se change en acide niobique. Beaucoup de propriétés assignées par l'auteur à ce produit s'accordent avec celles que H. Rose a constatées dans le corps obtenu dans ses expériences; mais le corps obtenu par H. Rose ne gagnait que 21 à 22 p.  $\%$  de son poids par le grillage, tandis que la substance obtenue par M. Marignac fixe par le grillage une quantité d'oxygène qui varie de 35 à 38 p.  $\%$  de son poids.

Le niobium pur devrait donner 42,5 p.  $\%$ , ce qui prouve que l'auteur (ainsi qu'il le reconnaît d'ailleurs) n'a pu arriver à purifier complètement le niobium des composés oxygénés qui l'accompagnent. Mais, chose remarquable constatée par M. Marignac, le produit obtenu n'est pas du niobium pur, mais bien un *niobure d'hydrogène*. Brûlé dans un courant d'air ou d'oxygène sec, il fournit de l'eau. Les expériences ont indiqué pour la proportion d'hydrogène : 0,9 à 1,05 p.  $\%$ , ce qui semble correspondre au composé défini  $NbH$ , qui contiendrait 1,06 p.  $\%$  d'hydrogène et devrait augmenter de 41 p.  $\%$  de son poids en passant à l'état d'acide niobique.

Chauffé au rouge sombre dans un courant d'hydrogène, ce niobure ne perd pas de son poids. Au rouge-blanc, il ne se décompose que partiellement et difficilement. On voit que le produit de réduction obtenu devait avoir retenu du sodium, puisque, au contact de l'eau, il a pu former un niobure d'hydrogène.

Lorsqu'on essaye de réduire le fluoniobate de potasse par le magnésium, il se produit au rouge une détonation violente, même en opérant sur une faible quantité de matière.

On réussit bien, au contraire, en employant l'aluminium; on opère dans un creuset de fer forgé garni de brasque à l'intérieur et à la température des essais de fer. Le creuset ouvert après le refroidissement, on n'a trouvé qu'un culot métallique; la scorie s'était infiltrée dans le

charbon. En traitant le culot par l'acide chlorhydrique à froid, il y a dégagement d'hydrogène. Les acides azotique et sulfurique étendus sont sans action. L'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque; l'acide fluorhydrique, même étendu, l'attaque et le dissout.

L'analyse a été faite en fondant l'alliage avec du bisulfate de potasse en excès, séparant l'acide niobique par l'eau; on neutralise par l'ammoniaque et on précipite l'alumine par le sulfhydrate d'ammoniaque. (Nous passons quelques détails contenus dans le mémoire original.)

Les analyses ont donné 53 à 56 de niobium et 44 à 47 p. % d'aluminium en défalquant le silicium, ce qui correspondrait à un alliage de la formule  $NbAl^3$  qui donnerait :

|           |             |             |
|-----------|-------------|-------------|
| Aluminium | 82,2        | 46,6        |
| Niobium   | 94          | 53,4        |
|           | <hr/> 176,2 | <hr/> 100,0 |

Si on oxyde cet alliage, on obtient de la silice, de l'acide niobique et de l'alumine. Si dans les analyses on retranche de l'alliage le poids du silicium et celui de l'aluminium, on trouve que le niobium se change en acide niobique en augmentant de 42,7 et 41,9 p. % son poids. Le calcul exigerait 42,5

L'auteur a essayé la réduction du fluotantalate de potasse par l'aluminium. Elle réussit comme celle du fluoniobate. Le culot, traité par l'acide chlorhydrique, laisse un alliage de tantale et d'aluminium en poudre cristalline gris de fer, à éclat métallique, d'une densité de 7,02, et à poussière noire.

L'analyse correspond, en défalquant la proportion de silicium, à

$TaAl^3$ .

En effet :

|     |             | Calculé.     | Trouvé. |
|-----|-------------|--------------|---------|
| Ta  | 182         | 68,89        | 70,50   |
| 3Al | 82,2        | 31,11        | 27,27   |
|     | <hr/> 264,2 | <hr/> 100,00 |         |

L'auteur convient que ces recherches ne fournissent pas de notions précises sur les propriétés que possèderaient le niobium et le tantale à l'état de pureté; néanmoins, on peut y voir la preuve de la grande analogie que ces éléments présentent avec le silicium. Au groupe qui renfermerait ces corps et le silicium, il faut nécessairement joindre le zirconium et le titane. Cependant les composés de ces derniers corps ne présentent pas tous la même constitution, puisque, d'après les vues actuelles sur l'atomicité des corps, le niobium et le tantale seraient

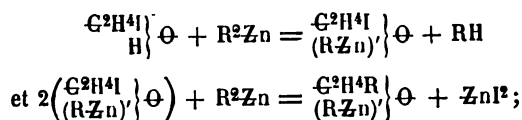
*pentatomiques*, tandis que les autres corps du même groupe seraient *tétratomiques*.

L'auteur est porté à admettre que le principe adopté par plusieurs chimistes et qui ferait de l'*atomicité des éléments* la base *fondamentale* et *exclusive* d'une classification, ne conduirait qu'à un système peu naturel et peu utile pour la pratique. Il convient de joindre à ce caractère, important d'ailleurs, d'autres analogies, telles que celle des propriétés physiques et d'un même rôle chimique, pour lui faire acquérir une grande valeur, comme cela a lieu pour les diverses familles des métalloïdes établies pour la première fois par M. Dumas. En attribuant à l'*atomicité* une importance exclusive, on s'exposerait à réunir dans un même genre des corps qui présentent d'ailleurs de grandes différences, comme l'argent et les métaux alcalins, à séparer au contraire des corps qui présentent les plus grandes ressemblances, comme le silicium et le niobium.

## CHIMIE ORGANIQUE.

**Sur un mode de formation synthétique des alcools et sur la structure de l'éthylène**, par MM. BUTLEROW et OSSOKIN (1).

Les auteurs ont fait agir le zinc-méthyle et le zinc-éthyle sur l'iodhydrine du glycol, pour former ainsi de nouveaux alcools et pour arriver à connaître la constitution de l'iodhydrine. La réaction se passe dans le sens prévu, suivant les équations :

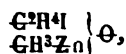


par l'action de l'eau sur le produit final, on obtient les alcools correspondants. La réaction est énergique; il se forme un magma qui, traité par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique pour dissoudre l'hydrate de zinc, fournit un liquide oléagineux qui paraît être un produit secondaire, tandis que la liqueur aqueuse fournit un liquide alcoolique par la distillation. Pour calmer la réaction et recueillir les produits qui se

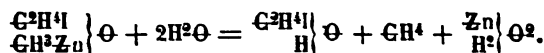
(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 680.

forment dans les deux phases, les auteurs ont étendu l'iodhydrique dans de la benzine.

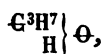
Avec le zinc-méthyle, on obtient une masse cristalline, •



qui se décompose par l'eau suivant l'équation :



La seconde phase de la réaction n'a pas lieu à la température d'ébullition du zinc-méthyle, et dans des tubes scellés, il y a toujours explosion. L'opération se fait dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant terminé par un tube plongeant dans du mercure pour augmenter la pression et, par suite, le point d'ébullition; la réaction est terminée au bout de 10 à 12 heures. Le produit alcoolique,

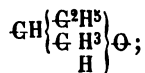


obtenu finalement, comme il a été dit plus haut, rectifié sur du sodium, bout à 80°. Les analyses du produit passant à 81-82° donnèrent des chiffres intermédiaires entre ceux des alcools éthylique et propylique; l'iodure de cet alcool bout au-dessous de 90°. L'oxydation transforme d'abord cet alcool en acétone, puis en acide acétique qui est le seul produit final.

Les auteurs en concluent que l'alcool formé est de l'alcool *propylique secondaire* (alcool pseudopropylique).

Avec le zinc-éthyle la seconde phase de la réaction est plus facile. Le produit alcoolique obtenu commence à bouillir à 80°, et le point d'ébullition s'élève peu à peu jusqu'à 100°. Sa composition (entre 90 et 97°) correspond à celle d'un mélange d'alcools butylique et propylique.

L'iodure obtenu à l'aide de cet alcool se partage en deux portions, bouillant de 105 à 112° et de 112 à 120°. La première portion, transformée de nouveau en alcool par l'oxyde d'argent, est de l'alcool butylique secondaire (hydrate de butylène, méthyléthyle-carbinol),



L'oxydation le transforme en méthyléthylacétone, et finalement en acide acétique.

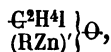
Ces expériences paraissent montrer que l'éthylène, qui dans presque toutes ses combinaisons a pour structure



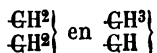
se transforme dans les réactions ci-dessus en



Cette modification n'a pas encore lieu dans la combinaison de l'éthylène avec l'acide hypochloreux, car la chlorhydrine ainsi formée donne, comme l'autre chlorhydrine, du chlorure d'éthylène et non d'éthylidène, lorsqu'on la traite par le perchlorure de phosphore. L'iodhydrine a la même structure que la chlorhydrine, et les auteurs se sont assurés directement, en étudiant le mode de décomposition, que le produit formé dans la première phase de la réaction,



possède également la même structure. Il faut donc admettre que la transformation de



a lieu au moment où l'iode est remplacé par le radical alcoolique. Cela tient sans doute à ce que l'alcool propylique normal n'existe pas (?) et que chaque fois que sa formation doit avoir lieu, cette transformation se produit pour donner naissance à de l'alcool pseudopropylique.

**Sur quelques hydrocarbures de la série  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$ ,  
par M. BUTLEROW (1).**

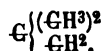
D'après les recherches de l'auteur, le propylène obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur l'iodure d'allyle est identique avec celui obtenu par l'alcool amylique, et constitué suivant la formule



L'un et l'autre donnent le même iodure isopropylique; lorsqu'on les traite par l'acide hypochloreux, les chlorhydrines obtenues se comportent de la même manière avec l'amalgame de sodium. L'iodure de propylène obtenu par l'action de l'acide iodhydrique sur le pro-

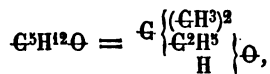
(1) *Zeitschrift für Chemie* nouv. sér., t. III, p. 682.

pylène provenant de l'alcool amylique est accompagné d'iodure de pseudobutyle tertiaire pouvant donner du triméthyle-carbinol (1), et l'auteur pense que cette méthode serait très-avantageuse pour la préparation de l'alcool butylique tertiaire. Le butylène résultant de l'alcool amylique renferme, selon lui,



**Sur l'éthyle-diméthyle-carbinol, par M. A. POPOFF (2).**

Cet alcool tertiaire fut préparé, selon le procédé indiqué par M. Butlerow, pour la préparation du triméthyle-carbinol. Un mélange de 1 molécule de chlorure de propionyle et de 2 molécules de zinc-méthyle abandonné à lui-même, à froid, se prend peu à peu en cristaux prismatiques transparents et incolores. Ces cristaux, décomposés par l'eau, donnent l'éthyle-diméthyle-carbinol,



qu'on débarrasse d'un peu d'acétone en l'agitant avec du bisulfite de soude, et qu'on dessèche ensuite avec de la potasse, puis avec de la baryte. Il distille entièrement entre 98°5 et 102°. Il ne se solidifie pas à - 17°, mais devient seulement épais. Les analyses ont conduit à la formule ci-dessus. Oxydé par l'acide chromique, il ne donne que de l'acide acétique.

**Sur l'isomérisie des acétones, par M. A. POPOFF (3).**

L'auteur a obtenu en grande quantité la méthylamylacétone,



soit par le zinc-méthyle et le chlorure de caproyle, soit par le zinc-amyle et le chlorure d'acétyle; le produit est identique dans les deux cas; par son oxydation, il ne se forme que de l'acide acétique et de l'acide valérique.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. VII, p. 186 (1867).

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 684.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 683. — Voyez aussi *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. V, p. 36 (1866).

L'éthyle méthylacétone,



est absolument le même, qu'on le prépare par le zinc-méthyle et le chlorure de propionyle ou par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure d'acétyle. Dans les deux cas, l'odeur est la même, ainsi que le point d'ébullition (79°5 à 81°), la densité (0,824 à 0°) et le coefficient de dilatation. Par l'oxydation à l'aide du chromate de potasse et de l'acide sulfurique, il ne se forme que de l'acide acétique.

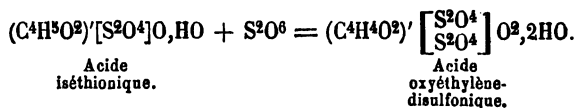
**Sur l'acide oxyéthylène-disulfonique et sur un nouveau mode de préparation de l'acide iséthionique, par Th. MEVES (1).**

*Acide iséthionique.* — De l'éthylsulfate de baryum fut mélangé avec son poids d'anhydride sulfurique; le mélange s'échauffe et noircit en dégageant de l'acide sulfureux; cette première réaction calmée, le mélange fut chauffé au bain-marie jusqu'à expulsion de l'excès d'anhydride et de l'acide sulfureux formé. Le produit, repris par l'eau, fut porté à l'ébullition pour détruire l'éthylsulfate non attaqué, puis traité par du carbonate de baryum. La liqueur filtrée, évaporée au bain-marie, abandonna une masse saline insoluble dans l'alcool, et formée d'iséthionate de baryum. Ce mode de préparation de l'acide iséthionique est plus avantageux que celui suivi habituellement.

L'auteur nomme *acide oxyéthylène-disulfonique* un acide renfermant



qui se forme par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'acide iséthionique, suivant l'équation :



L'iséthionate de potassium se dissout dans l'acide sulfurique fumant avec élévation de température; on fait digérer le tout au bain-marie pendant deux heures, puis on coule le mélange dans de l'eau et on le neutralise par du carbonate de baryum, on filtre et on précipite la liqueur filtrée par du carbonate de potassium. Après une nouvelle filtration on évapore; il se dépose alors des aiguilles groupées en fais-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 196. Août 1867.



ceaux, qui, séchées à 100°, renferment  $C^4H^4S^4O^{14}K^2$ . Ce sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et indécomposable à 300°; au-dessus de cette température, il se décompose en charbonnant.

L'acide, mis en liberté par une quantité équivalente d'acide sulfurique, forme un liquide épais incristallisable.

Le sel barytique,  $C^4H^4S^4O^{14}Ba^2$ , cristallise en aiguilles groupées en étoiles, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Le sel d'argent noircit même à l'abri de la lumière. L'auteur poursuit l'étude de l'acide oxyéthylène-disulfonique, qui est isomérique avec l'acide éthionique.

**Recherches sur quelques sels de l'acide cyanacétique,**  
par M. Th MEVES (1).

L'auteur prépare l'acide cyanacétique en chauffant au bain d'huile, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 250 grammes d'éther monochloracétique avec 300 grammes de cyanure de potassium dissous dans 1200 grammes d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide cyanhydrique; il distille alors l'éther non décomposé, puis évapore la moitié du résidu au bain-marie, après l'avoir neutralisé; il filtre le précipité noir formé et évapore de nouveau à moitié la liqueur filtrée pour la saturer après refroidissement par l'acide sulfurique. Pour purifier le produit, on peut le traiter par un peu de carbonate de plomb pour lui enlever une petite quantité d'acide malonique qui s'est formé en même temps, puis on précipite par l'acide sulfhydrique le plomb contenu dans la liqueur filtrée; on évapore ensuite au bain-marie et finalement dans le vide, et l'acide cyanacétique cristallise incolore.

Les cyanacétates, sauf ceux d'argent et de mercure sont tous solubles dans l'eau.

Le sel de potassium, séché à 100°, renferme  $C^4H^2(C^2Az)O^4K$ ; il est déliquescent et incristallisable.

Le sel de baryum,  $(C^4H^2(C^2Az)O^4)Ba$ , cristallise difficilement.

Le sel de zinc,  $C^4H^2(CAz)O^4Zn + 2HO$ , cristallise à la longue en cristaux confus; il est anhydre à 100°.

Le sel de cuivre,  $C^4H^2(C^2Az)O^4Cu$ , est le moins soluble; il cristallise en aiguilles vertes.

Le sel d'argent,  $C^4H^2(C^2Az)O^4Ag$ , forme un précipité jaune de soufre se décomposant très-facilement.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 201. Août 1867.

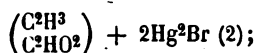
On obtient un *sel basique de mercure*,  $C^4H^3(C^2Az)O^4Hg + 2HgO$ , en précipitant une solution d'acide cyanacétique saturée d'ammoniaque par du nitrate neutre de mercure; c'est une poudre amorphe blanche.

Le *sel de plomb*,  $C^4H^3(C^2Az)O^4Pb + HO$ , se sépare à la longue en cristaux aciculaires qui deviennent anhydres à  $100^\circ$ .

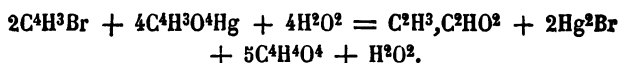
**Sur quelques transformations des combinaisons vinyliques,**  
par MM. SAYTZEFF et GLINSKY (1).

Les auteurs ont étudié l'action du chlorure et du bromure de vinyle sur l'acétate mercurique et sur l'acide hypochloreux.

Le bromure de vinyle agit sur l'acétate mercurique au bain-marie, dans des tubes scellés; le bromure disparaît, et il se forme un précipité blanc. Le contenu du tube, bouillant à  $22^\circ$ , renferme beaucoup d'aldéhyde, et le précipité blanc qui s'est formé est une combinaison d'aldéhyde avec du bromure mercurieux. Ce composé s'altère à l'air et à la lumière en noircissant; chauffé à  $100^\circ$ , il se décompose en donnant de l'aldéhyde. Pour l'obtenir en grande quantité, il faut faire agir à la température ordinaire, pendant plusieurs jours, une molécule de bromure de vinyle sur deux molécules d'acétate mercurique cristallisé. Son analyse a conduit à la formule :



sa formation s'explique par l'équation :



On peut plus simplement représenter la formule de l'aldéhyde par la substitution de l'hydroxyle au brome du bromure de vinyle. Cette substitution ne réussit pas par l'oxyde d'argent humide. Le bromure de vinyle n'est pas non plus décomposé à  $150^\circ$  par l'ammoniaque; mais, chauffé avec une solution ammoniacale d'oxyde d'argent, il est profondément décomposé en donnant du bromure et du carbonate d'argent.

Dans l'espoir de former la dichlorhydrine de l'éthylglycérine, les auteurs ont fait agir le bromure de vinyle sur l'acide hypochloreux hydraté. La réaction est très-énergique et il faut refroidir avec de la

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 675.

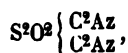
(2) C = 6; O = 8; Hg = 100.

glace. Le produit de la réaction est très-soluble dans l'eau; il ne distille pas sans décomposition, même dans le vide, mais il passe en petite quantité avec la vapeur d'eau. C'est probablement de l'aldéhyde bromée et chlorée; exposé à l'air, ce produit se transforme en un acide qui est probablement l'acide glycolique.

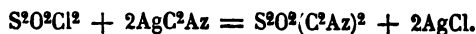
Dans une autre expérience, on fit passer du chlorure de vinyle gazeux à travers une solution d'acide hypochloreux contenant un excès d'oxyde de mercure. Le chlorure de vinyle fut absorbé énergiquement, avec production de chaleur. L'opération est terminée quand tout l'oxyde de mercure est transformé en calomel dont une partie reste en dissolution probablement à l'état de combinaison; pour l'enlever, la liqueur fut traitée par l'hydrogène sulfuré, puis traitée par le carbonate de soude, saturée par le chlorure de sodium et épuisée par de l'éther. L'extrait éthéré abandonna par l'évaporation un liquide épais, d'une odeur irritante, d'une saveur caustique et astringente; la distillation le décomposait et il s'acidifiait à l'air sec en donnant de l'acide chloracétique cristallisé, fusible à 62°. Le produit primitif, traité par le zinc et l'acide sulfurique, donne de l'aldéhyde; traitée au contraire par l'amalgame de sodium, sa solution donne du formiate de soude. Sa solution éthérée, évaporée dans le vide, donne un liquide ayant la composition de l'aldéhyde chlorée,  $C^4H^3ClO^2$ . On doit envisager sa formation comme résultant de la fixation sur le chlorure de vinyle de l'oxygène contenu dans l'acide hypochloreux. Ce composé s'unit au calomel, formant une solution qui, fortement refroidie, abandonne des aiguilles brillantes, fusibles à 0°.

**Sur le cyanure de thionyle et sur quelques dérivés du chlorure de thionyle, par M. F. GAUHE (1).**

Le chlorure de thionyle agit à froid sur le cyanure d'argent avec beaucoup d'énergie; le produit de la réaction, traité par l'éther anhydre, fournit de belles aiguilles cristallines blanches, longues d'un pouce, qui sont du cyanure de thionyle,



et qui se forment en vertu de l'équation :



(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 263. [Nouv. sér., t. LXVII.] Septembre 1867.

Ce composé est insoluble dans l'eau, et plus soluble dans l'éther que dans l'alcool. Densité : 1,44 environ à 18°. Il provoque le larmolement et irrite la gorge. Il se décompose facilement à l'air au bout de quelque temps, fond à 70° environ et se sublime en petites feuilles cristallines blanches et brillantes. Bouilli avec de l'eau et des acides faibles, il fournit des acides prussique et sulfureux; avec des alcalis, du sulfite et du cyanure de potassium.

Le chlorure de thionyle agit aussi sur les iodure et bromure d'argent; toutefois la réaction paraît être un peu plus compliquée, parce que de l'iode et du brome sont mis en liberté.

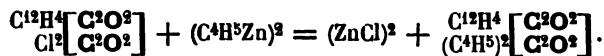
Le chlorure de thionyle agit énergiquement à la température ordinaire sur le zinc-éthyle; en faisant agir de la vapeur de chlorure de thionyle mélangé d'acide carbonique sur du zinc-éthyle, on obtient une masse qui, traitée par l'eau et soumise à la distillation, fournit du sulfure d'éthyle, bouillant à 91°. La réaction a donc lieu ainsi que l'indique l'équation suivante :



Lorsqu'on fait chauffer le chlorure de thionyle avec de la benzine à 200° en vase clos, il se forme de l'acide chlorhydrique, du chlorure de phényle, du soufre, une huile ayant une odeur désagréable, et un peu d'acide benzoïque ou d'un acide analogue.

**Sur la phénylène-diéthylacétone et l'éthylène-diéthylacétone,**  
par **M. G. WISCHIN** (1).

En faisant réagir le chlorure d'acide phtalique sur le zinc-éthyle, on obtient la phénylène-diéthylacétone :



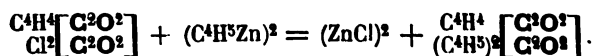
Pour préparer le chlorure d'acide phtalique, on mélange 1 équivalent d'acide phtalique desséché à 100° avec 2 équivalents de perchlorure de phosphore dans une cornue; après quelques minutes, il s'établit une assez vive réaction. Comme il se forme une certaine quantité d'anhydride phtalique, on fait bouillir pendant cinq ou six heures, la cornue étant mise en communication avec un réfrigérant ascendant. Lorsque tout l'anhydride est transformé en chlorure, on distille; le chlorure se présente sous forme d'un liquide très-réfringent,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 259. [Nouv. sér., t. LXVII.]  
Septembre 1867.

bouillant à 268° et se congelant à 0°. L'eau ne le décompose que lentement et il peut même être chauffé longtemps avec une solution de carbonate de soude sans s'altérer.

On étend le chlorure de dix fois environ son volume de benzine, et on y ajoute goutte à goutte du zinc-éthyle en agitant sans cesse. Il s'établit une vive réaction. Le produit obtenu est additionné d'eau, la phénylène-diéthylacétone se dépose sous forme d'une huile brune; on fait bouillir avec de l'eau, on dissout dans l'éther, on agite avec du carbonate de soude très-étendu, puis avec de l'eau et avec un peu de charbon animal. La solution étherée laisse déposer de beaux et grands cristaux incolores, fusibles à 52° et ayant une odeur de fruit très-agréable. Il n'a pas été possible de combiner ce corps aux bisulfites alcalins.

L'éthylène-diéthylacétone est obtenue par l'action du zinc-éthyle sur le chlorure de succinyle :



Elle ne cristallise pas, ne bout pas sans décomposition et constitue un liquide mobile d'un jaune pâle, insoluble dans l'eau et plus dense que l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool. Elle ne se combine pas avec les bisulfites.

**Sur la transformation des carbures d'hydrogène monobromés de la série  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$  en acétones, par M. E. LINNEMANN (1).**

L'auteur a déjà fait voir que les propylènes monobromé et monochloré se transforment en acétone lorsqu'on les traite par l'acétate de mercure (2). Il complète ce travail en examinant la manière d'être de l'éthylène et de l'amylène monobromés, dans les mêmes circonstances.

Le sel de mercure, facilement réductible, opère non-seulement la transformation en acétones, mais exerce aussi une action oxydante qui se traduit chez les trois carbures soumis à l'essai en production d'acide acétique. La quantité d'acétone produite est toujours très-faible, et semble diminuer encore lorsque la concentration de l'oxydant augmente.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 347. [Nouv. sér., t. LXVII.] Septembre 1867.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 216.

L'éthylène bromé fournit de l'acide acétique; seulement au commencement de la réaction il paraît se former de l'aldéhyde.

Le propylène bromé ne fournit que peu d'acétone : ainsi, avec 110 grammes il a été obtenu 7<sup>gr</sup>,9 d'acétone au lieu de 52 grammes, et l'autre produit formé est l'acide acétique.

L'amylène bromé, chauffé pendant 42 heures à 100°, en vase clos, avec 3,4 parties d'oxyde de mercure, 4 parties d'acide acétique cristallisable et la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre à chaud l'oxyde dans l'acide, fournit l'acétone  $C^5H^{10}O$ , qui se présente sous forme d'un liquide mobile, incolore, plus léger que l'eau, peu soluble dans celle-ci et d'une odeur agréable de fruit. Il bout de 90 à 100° et ne se combine pas au bisulfite de soude. Ce corps a la même composition que la propione; mais la quantité obtenue n'ayant été que très-faible, il n'a pas été possible d'établir d'une manière certaine tous les caractères d'isomérisie.

A côté de l'acide acétique produit dans la même réaction, il semble se former une très-petite quantité d'un acide de la série grasse plus complexe, peut-être l'acide propionique ou valérique.

L'équation suivante exprime d'une manière générale la transformation des carbures bromés en acétones, et il est permis de considérer en quelque sorte ces carbures bromés comme des bromures d'acétone :

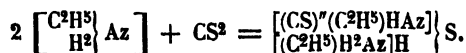


**Composés isomères des éthers sulfoeyaniques. Huile de moutarde de la série éthylique, par M. A. W. HOFMANN (1).**

L'auteur a fait connaître dans une note précédente l'action du sulfure de carbone sur l'amylamine.

Lorsqu'on ajoute du sulfure de carbone à une solution alcoolique d'éthylamine, le mélange s'échauffe; la liqueur devient neutre, et, soumise à l'évaporation, elle donne une huile qui se prend en beaux cristaux fusibles à 103°, et volatils à une température modérée.

Ce corps est le sel éthylammonique de l'acide éthylsulfocarbonique :



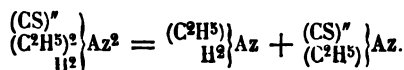
Ce sel est soluble dans l'eau et dans l'alcool. En ajoutant de la soude, il se dégage de l'éthylamine avec formation d'éthylsulfocarbo-

(1) *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 132 (1868).

nate de sodium; l'acide chlorhydrique en chasse l'acide qui vient nager à la surface sous forme de gouttes huileuses se solidifiant graduellement en cristaux nacrés; un excès d'acide chlorhydrique en dégage du sulfure de carbone et forme un sel d'éthylamine.

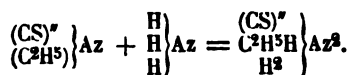
L'éthylsulfocarbonate d'éthylamine est décomposé par la chaleur; à 100° il dégage des torrents d'hydrogène sulfuré. La réaction est complète si l'on porte sous pression la solution alcoolique à 110 ou 120°. Si on évapore le liquide alcoolique, il reste un composé huileux qui forme des cristaux lusibles à 77°, solubles dans l'alcool et à peine solubles dans l'eau. L'acide chlorhydrique les dissout et la liqueur donne un précipité jaune avec le bichlorure de platine. La nouvelle substance est la diéthylsulfocarbamide ou l'urée diéthylique sulfurée.

Cette matière, chauffée modérément avec de l'acide phosphorique anhydre, dégage des vapeurs irritantes qui se condensent en un liquide exhalant l'odeur de moutarde; ce liquide est incolore, il bout à 134°, il a la composition du sulfocyanate d'éthyle,



Diéthylsulfocarbamide.

Ce corps diffère essentiellement du sulfocyanate d'éthyle, son isomère. Ainsi, ce dernier bout à 146°, il n'affecte pas d'une manière notable comme le nouvel éther les organes de la vue et de l'odorat. Mais ce qui caractérise surtout le nouveau composé, c'est la facilité avec laquelle il agit sur l'ammoniaque et sur ses dérivés. Dissous dans l'ammoniaque en solution alcoolique, il est transformé vers 100° en urée sulfurée :



Avec la méthylamine il donne une urée mixte.

L'éthylamine fournit avec ce corps l'urée diéthylique, et l'aniline produit une urée mixte.

Toutes ces diamines cristallisent très-facilement; ce sont des bases faibles.

Les éthers sulfocyaniques ordinaires ne se combinent pas, comme l'on sait, avec l'ammoniaque, tandis que cette propriété appartient au sulfocyanure d'allyle ou huile de moutarde. En conséquence, le nouveau composé doit être envisagé comme le correspondant dans la série éthylique de l'huile de moutarde dans la série allylique.

L'auteur, en soumettant la méthylamine et l'amylamine au même traitement, a obtenu les termes correspondant à l'huile à moutarde dans les séries méthylique et amylique.

**Sur l'œnanthylidène et le caprylidène, par M. RUBIEN (1).**

L'*œnanthylidène*  $C^7H^{12}$  bout entre 106 et 108°; c'est un liquide plus léger que l'eau, très-fluide et d'une odeur alliée prononcée. Il brûle avec une flamme fuligineuse et est soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Le brome s'y combine énergiquement en produisant  $C^7H^{12}Br^2$ ; traité par un excès de brome, à la lumière, aussi longtemps qu'il se forme de l'acide bromhydrique, il donne  $C^7H^{10}Br^4$ . Ce dernier bromure, purifié par lavages et dessiccation, est une huile jaunâtre, d'une odeur de fenouil, plus dense que l'eau, décomposable par la distillation, soluble dans l'éther et la benzine, peu soluble dans l'alcool. Le sodium ne l'attaque pas à froid, mais à chaud l'action est très-énergique et provoque l'inflammation du produit. L'action est plus calme si le bromure est dissous dans de la benzine. La potasse alcoolique le décompose lentement à chaud en produisant une huile d'une odeur alliée.

Le bromure de caprylène  $C^8H^{16}Br^2$  est soluble dans l'éther et la benzine, peu soluble dans l'alcool. La soude aqueuse le décompose aisément, en sorte qu'il faut étendre beaucoup celle-ci pour le lavage du bromure. Le sodium l'attaque brusquement à chaud.

Le caprylène bromé  $C^8H^{15}Br$  se forme, en même temps qu'un peu de caprylidène, par l'action de la potasse alcoolique, en vase ouvert, sur le bromure de caprylène. C'est un liquide légèrement allié, plus dense que l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Le sodium l'attaque vivement à chaud. La potasse alcoolique le transforme à 130° en caprylidène. Le brome transforme le caprylène bromé, bien refroidi, en bromure bromé  $C^8H^{15}Br^3$ , qui forme une huile d'une odeur douceâtre. Au soleil, il se produit  $C^8H^{14}Br^4$ .

Le caprylidène  $C^8H^{14}$  bout à 133-134°; il est plus léger que l'eau et soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Le brome s'y combine énergiquement en donnant le tétrabromure  $C^8H^{14}Br^4$ , qui est une huile incolore, d'une odeur de fenouil, décomposable par la distillation, soluble dans l'éther et la benzine, peu soluble dans l'alcool. Le sodium agit assez vivement sur sa solution dans la benzine. La potasse

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 294. Juin 1867. — Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 346 (1867).



alcoolique l'attaque brusquement à chaud en donnant un produit qui bout en grande partie entre 190 et 235°, en laissant un résidu poisseux. La portion bouillant à 203-205° renferme  $C^8H^{11}Br$ ; c'est un liquide très-alliacé, plus dense que l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine. Le sodium ne l'attaque pas à froid; à chaud l'action est très-vive. Le brome l'attaque en dégageant de l'acide bromhydrique. Les portions bouillant au-dessous de 190° n'ont pas donné l'hydrocarbure



**Sur quelques dérivés de l'acide érucique,  
par M. O. HAUSKNECHT (1).**

L'auteur extrait l'acide érucique de l'huile de navette en saponifiant cette huile par la litharge et faisant digérer l'emplâtre avec de l'éther qui laisse l'érucate de plomb à l'état de pureté et dissout le sel de plomb d'un acide qui ressemble beaucoup à l'acide oléique.

I. *Acide bénoléique*. — Le bromure de l'acide érucique  $C^{22}H^{42}Br^2O^2$ , traité pendant sept à huit heures à 150° par une solution alcoolique de potasse, donne une masse blanche qui, dissoute dans l'eau et traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un acide solide cristallisable dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches et brillantes réunies en faisceaux. Cet acide fond à 57°,5, il est soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Il a pour composition  $C^{22}H^{40}O^2$ , et résulte du bromure primitif par élimination de 2HBr; l'auteur le nomme acide bénoléique. Il se produit en même temps une huile brune.

L'acide bénoléique est un homologue des acides stéaroléique et palmitoléique. Ses sels, sauf les sels alcalins, sont insolubles dans l'eau. Les sels de potassium et de sodium forment des cristaux mamelonnés. Le sel ammoniacal se dépose en lamelles brillantes de sa solution alcoolique étendue; ce sel perd de l'ammoniaque à l'air et devient opaque. Le sel barytique  $(C^{22}H^{39}O^2)^2Ba$ , ainsi que ceux de calcium et de strontium, sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le sel de magnésium,



forme un précipité cristallisable dans l'alcool bouillant; il est efflorescent et fusible à 130° en perdant son eau. Le sel d'argent,  $C^{22}H^{39}O^2Ag$ , est insoluble dans l'alcool.

II. *Bromure de l'acide bénoléique*,  $C^{22}H^{40}Br^2O^2$ . — Il se forme par addition directe et se présente en lamelles brillantes, facilement solubles

(1) *Annalen für Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 40. Juillet 1867.

dans l'alcool et dans l'éther, plus denses que l'eau et fusibles à 46-47°. La potasse alcoolique l'attaque à 150° en régénérant principalement l'acide bénoléique, en même temps qu'il se forme un produit huileux, mais pas d'acide plus pauvre en hydrogène.

Lorsqu'on ajoute de l'acide bénoléique à un excès de brome, il se produit une réaction énergique avec formation d'acide bromhydrique. Il se forme ainsi une masse qui, dissoute dans la soude et reprécipitée par HCl, se dépose en lamelles flexibles, fusibles à 77-78°. Ce corps renferme  $C^{22}H^{40}Br^{40}O^2$  ou peut-être  $C^{22}H^{38}Br^{40}O^2$ ; la potasse alcoolique l'attaque à 150° en produisant un liquide oléagineux, mais point d'acide cristallisable.

L'amalgame de sodium attaque lentement ce tétrabromure, mais ne lui enlève tout le brome qu'à l'aide de la chaleur; l'acide qui en résulte fond à 33° et l'auteur pense que c'est de l'acide érucique.

III. *Action de l'acide azotique fumant sur l'acide bénoléique.* — L'acide azotique ordinaire et chaud n'agit que lentement, en produisant un acide oléagineux,  $C^{11}H^{20}O^3$ . L'acide azotique fumant et froid produit le même acide. Mais si l'on ajoute goutte à goutte de l'acide fumant à de l'acide bénoléique froid, chaque goutte produit de petites explosions, et l'on obtient, outre le même acide, deux autres acides,



que l'auteur nomme *acides dioxybénoléique* et *brassylique*. Pour séparer ces trois acides, on lave à l'eau le produit pâteux et on le dissout dans l'alcool absolu bouillant; l'acide dioxybénoléique cristallise en grande partie par le refroidissement; purifié, cet acide forme des lamelles jaunâtres brillantes, insolubles dans l'eau, fusibles à 90-91°; l'acide azotique ne l'attaque pas. Ses sels alcalins se séparent en croûtes cristallines de leur solution alcoolique; les sels de calcium, baryum et strontium sont insolubles dans l'eau et l'alcool. Le sel d'argent forme un précipité blanc,  $C^{22}H^{38}O^4Ag$ .

*Huile*,  $C^{11}H^{20}O^3$ . Les eaux mères de l'acide dioxybénoléique laissent déposer après quelque temps une huile jaune, plus dense que l'alcool et plus légère que l'eau. Distillée avec de la vapeur d'eau, cette huile passe incolore, elle est douée d'une odeur pénétrante particulière; le résidu de la cornue, renfermant de l'acide dioxybénoléique et de l'acide brassylique, se prend peu à peu en une masse cristalline jaune. L'huile  $C^{11}H^{20}O^3$  est soluble dans la soude et précipitable par l'acide chlorhydrique; d'après sa composition, c'est l'aldéhyde de l'acide brassylique; ce lacide se forme, en effet, lorsqu'on l'oxyde par le brome en

présence de l'eau. En reprenant le produit par l'eau bouillante, l'acide brassylique cristallise en lamelles blanches ou rougeâtres. Peu soluble dans l'eau bouillante, cet acide est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il fond à 108°,5 et se concrète à 105°. Il est bibasique.

Les sels neutres de sodium et d'ammonium sont solubles dans l'eau et cristallisent en mamelons. Le sel de calcium,



est insoluble dans l'eau et l'alcool, ainsi que les sels de plomb, de cuivre, de magnésium et d'argent; ce dernier renferme  $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{Ag}^2$ . L'acide brassylique se forme aussi par l'action de l'acide nitrique fumant sur l'acide érucique; il ne se forme pas en même temps d'autre homologue de l'acide oxalique.

IV. *Acide monobroméruçique*,  $\text{C}^{22}\text{H}^{41}\text{BrO}^3$ . — Le dibromure de l'acide érucique, traité à froid par la potasse alcoolique, s'échauffe et produit du bromure de potassium; la liqueur filtrée, additionnée d'acide chlorhydrique, laisse déposer une huile jaune qui se concrète lentement; c'est l'acide broméruçique, mais renfermant un peu d'acide bénomléique. Il fond à 33-34°, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

V. *Bromure de l'acide broméruçique*,  $\text{C}^{22}\text{H}^{41}\text{Br}^3\text{O}^2$ . — Cet acide se forme par addition du brome au précédent; il fond à 31-32° et est très-soluble dans l'alcool et l'éther. La potasse alcoolique lui enlève  $\text{Br}^2$  en produisant de l'acide broméruçique ou de l'acide bromobénomléique, c'est ce que l'analyse n'a pu déterminer.

VI. L'oxyde d'argent, en agissant sur le dibromure de l'acide érucique en présence de l'eau, donne naissance principalement aux *acides oxyéruçique*,  $\text{C}^{22}\text{H}^{42}\text{O}^3$ , et *dioxybénomléique*,  $\text{C}^{22}\text{H}^{44}\text{O}^4$ . La réaction a lieu au bain-marie; lorsqu'elle est achevée, on traite le produit par l'acide chlorhydrique bouillant et on lave à l'eau l'huile qui se dépose. Pour séparer les deux acides, on les saponifie par la baryte et l'on traite les sels de baryum par l'éther, qui dissout l'oxyéruçate. L'acide oxyéruçique est un liquide épais, insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther; ses sels sont amorphes; ils sont insolubles, sauf les sels alcalins.

Le sel de baryum est soluble dans l'éther; il ne renferme que 1 atome de baryum pour 2 molécules d'acide.

*Acide dioxybénomléique*,  $\text{C}^{22}\text{H}^{44}\text{O}^4$ . — Pour le préparer en quantités notables, on traite l'acide érucique par la potasse bouillante :



Le dioxybénate de potassium se dépose par le refroidissement en cristaux grenus. L'acide dioxybénique, mis en liberté de ce sel par l'acide chlorhydrique, cristallise dans l'alcool bouillant en cristaux grenus, fusibles à 127°. Il est monobasique.

Le sel de sodium,  $C^{22}H^{43}O^4Na$ , est assez peu soluble dans l'eau et dans l'alcool; il fond à 205°. Le sel de baryum renferme  $(C^{22}H^{43}O^4)^2Ba$ .

VII. *Acide brassidique*,  $C^{22}H^{42}O^2$ . — D'après M. Websky, l'acide érucique se transforme en un isomère par l'action de l'acide nitreux; c'est cet isomère que l'auteur nomme acide brassidique. Il le prépare en chauffant vers 60-70° de l'acide érucique avec de l'acide nitrique étendu jusqu'à ce qu'il se dégage du gaz, puis en refroidissant; le produit se concrète et on le fait cristalliser dans l'alcool; il se dépose alors en écailles blanches et brillantes, fusibles à 60° et se concrétant à 54°; il est moins soluble dans l'alcool et l'éther que l'acide érucique. Ses sels alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; le sel de magnésium, insoluble dans l'eau, peut être cristallisé dans l'alcool; tous les autres sont insolubles dans ces deux dissolvants.

Le sel de sodium,  $C^{22}H^{41}O^2Na$ , cristallise de sa solution alcoolique en lamelles brillantes, s'électrisant facilement et fusibles à 200° en se colorant en brun. En même temps que l'acide brassidique, l'acide érucique donne naissance à une huile colorée qui n'a pas été étudiée.

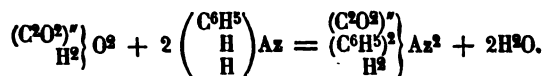
VIII. *Bromure de l'acide brassidique*,  $C^{22}H^{42}Br^2O^2$ . — Ce bromure qui, se forme par addition directe, est en petits cristaux incolores, solubles dans l'alcool, tandis que le bromure de l'acide érucique ne présente pas de trace de cristallisation. Il fond à 54° et se concrète à 38-40°. La potasse alcoolique l'attaque à peine à 170-180°; à 210° seulement, il se forme de l'acide bénoléique. L'amalgame de sodium ne l'attaque également que très-lentement, en formant de l'acide brassidique.

**Sur la préparation des acides de la série aromatique au moyen  
des monamines homologues inférieures,  
par M. A. W. HOFMANN (1).**

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'une molécule d'acide oxalique avec deux molécules d'aniline, il se produit presque uniquement de la diphenyloxamide, et deux molécules d'eau sont éliminées; il ne se forme que peu de phénylformamide comme produit

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 121. [Nouv. sér., t. LIVL] Avril 1867, et *Comptes rendus de l'Académie de Berlin*, nov. 1866.

secondaire. Gerhardt a fait connaître cette réaction, et l'équation suivante en rend compte :



En faisant agir une molécule d'acide oxalique sur une molécule d'aniline, ou même trois du premier corps sur deux du second, et en chauffant vite et fortement, il ne se forme presque uniquement que de la phénylformamide :



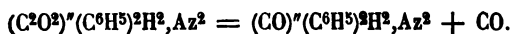
Le produit distillé, additionné de soude caustique concentrée, se prend en une masse cristalline renfermant de la phénylformamide et de la soude.

Cette distillation est accompagnée des réactions secondaires suivantes :

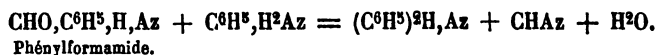
1° La phénylformamide se décompose en aniline et oxyde de carbone :



2° La diphényloxamide, en abandonnant de l'oxyde de carbone, donne naissance à de la diphénylcarbanide :

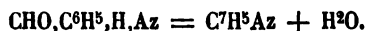


Il se forme de plus, dans la distillation d'un mélange d'une molécule d'acide oxalique et d'une molécule d'aniline, de l'acide prussique et de la diphénylamine, ainsi que le fait voir l'équation suivante :



Phénylformamide.

L'auteur a également constaté la présence du benzonitrile qui est produit par la destruction de la phénylformamide :



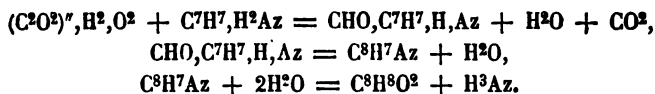
Mais une plus grande proportion de benzonitrile se forme lorsqu'on soumet le produit, additionné d'acide chlorhydrique, à la distillation.

On passe, comme on sait, facilement du benzonitrile à l'acide benzoïque.

Des réactions analogues ont lieu pour les autres homologues de la série aromatique.

C'est ainsi qu'en soumettant à la distillation de l'acide oxalique avec de la toluidine, il se forme de la tolylformamide qui fournit du

toluonitrile; ce dernier donne naissance à de l'acide tolylique (ou toluïque).



La naphtylamine, traitée d'une manière semblable, fournit également l'acide correspondant.

Une molécule de naphtylamine, distillée avec un peu plus d'une molécule d'acide oxalique, fournit un mélange qu'on additionne d'acide chlorhydrique concentré et qu'on soumet à un fort courant de vapeur d'eau; il se volatilise une huile légèrement colorée, d'une odeur aromatique, plus dense que l'eau et qui, peu à peu, se prend en masse cristalline.

Lorsqu'on fait bouillir cette huile pendant quelque temps avec de la soude caustique, elle se dissout avec dégagement d'ammoniaque; la solution filtrée, traitée par l'acide chlorhydrique, fournit un précipité blanc qui se dépose de l'eau bouillante en belles paillettes cristallines.

Ce composé a pour formule  $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^2$ , et est à la naphthaline ce que l'acide benzoïque est à la benzine.

**Sur les isoméries des acides de la série aromatique,**  
par MM. HUEBNER, OHLY et PHILIPP (1).

*Acide bromonitrobenzoïque.* — On ajoute de l'acide azotique fumant à de l'acide bromobenzoïque sec; après qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses en chauffant légèrement pour dissoudre tout l'acide bromobenzoïque, on verse l'acide obtenu dans l'eau et on sépare l'acide  $\alpha$ -bromonitrobenzoïque qui se précipite de la solution; celle-ci, évaporée, fournit des prismes brillants, fusibles de 140 à 141° d'acide bromonitrobenzoïque. Cet acide est volatil et ses sels s'obtiennent par l'ébullition de l'acide avec les différents carbonates.

Il est à remarquer qu'on ne peut obtenir de l'acide nitrobromobenzoïque en faisant réagir le brome sur l'acide nitrobenzoïque.

Le sel de potasse,  $\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2, \text{K} + 2\text{H}^2\text{O}$ , forme des aiguilles transparentes, brillantes, peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau chaude.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 230. [Nouv. sér., t. LXVII.] Août 1867.

Le *sel de soude*,  $2(\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2, \text{Na}) + 5\text{H}^2\text{O}$ , se dépose d'une solution concentrée en longs cristaux jaunâtres aciculaires, qui peu à peu prennent une autre forme cristalline. Une solution sursaturée de ce sel se prend en masse, lorsqu'elle est touchée avec un cristal; cette bouillie agitée avec une baguette se liquéfie, et le liquide formé abandonne en abondance de belles tables quadrangulaires. Une solution sursaturée de ce sel fournit des cristaux tabulaires magnifiques.

Le *sel de calcium*,  $(\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2)^2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$ , se dépose d'une solution concentrée en petites agglomérations blanches, l'eau mère abandonne lentement du sel anhydre sous forme d'aiguilles blanches ressemblant à de l'asbeste.

Le *sel de baryum*,  $(\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2)^2\text{Ba}$ , constitue de longues aiguilles blanches, qui se déposent de la solution bouillante concentrée.

*Sel de magnésium*,  $(\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2)^2\text{Mg} + 4\text{H}^2\text{O}$ . Cristaux jaunâtres, transparents et brillants, paraissant être des tables rhombiques allongées.

*Sel de plomb*  $(\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2)^2\text{Pb}$ . Petits cristaux blancs indistincts.

*Sel de cuivre*  $(\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2)^2\text{Cu}$ . Petits cristaux verdâtres produits par la double décomposition du sulfate de cuivre et du bromonitrobenzoate de soude.

*Sel d'argent*  $\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2, \text{Ag}$ . Aiguilles salinées qui ne se décomposent à la lumière que lorsqu'elles sont humides.

Le *sel d'ammonium* cristallise en petites feuilles jaunâtres, le *sel de fer* en grandes tables brunes transparentes s'agglomérant en groupes cristallisés.

On obtient le *bromonitrobenzoate d'éthyle*,  $\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2, \text{C}^2\text{H}^5$ , en faisant arriver de l'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide; l'eau précipite une huile que l'addition de carbonate de soude rend concrète. Il forme de grands prismes transparents, fusibles à  $55^\circ$ , solubles dans l'éther. L'acide bromonitrobenzoïque, chauffé à  $190^\circ$  avec de l'alcool, produit le même éther.

L'*acide  $\alpha$ -bromonitrobenzoïque*, formé ainsi qu'il est dit plus haut, constitue, lorsqu'il est purifié, de grands et beaux cristaux, fusibles de  $246$  à  $248^\circ$ ; il ne se produit qu'en petite quantité; l'acide bromobenzoïque en fournit  $3\frac{1}{2}$  p.  $\frac{0}{10}$  environ.

*Sel d'argent*,  $\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2, \text{Ag}$ . Petites aiguilles blanches solubles dans l'eau et décomposables à  $110^\circ$ .

Le *sel de plomb* constitue des agglomérations de petites aiguilles blanches solubles dans l'eau bouillante.

Le sel de baryte,  $[C^7H^3Br(AzO^2)O^2]^2Ba + 4H^2O$ , se présente sous forme de petites feuilles satinées ressemblant à de la naphthaline.

Le sel de calcium forme de petites feuilles blanches brillantes, solubles dans l'eau froide.

Le sel de magnésie,  $[C^7H^3Br(AzO^2)O^2]^2Mg + 6H^2O$ , constitue de longues aiguilles brillantes, réunies parallèlement; elles sont solubles dans l'eau froide.

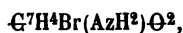
Le sel de soude forme tantôt de petites agglomérations sphériques, tantôt des tables rhombiques; différence qui paraît tenir à une variation dans la proportion d'eau de cristallisation.

Ce sel est encore plus soluble dans l'eau que le sel de magnésium.

On obtient l'éther  $C^7H^3Br(AzO^2)O^2, C^2H^5$  en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution alcoolique de l'acide et en chauffant ensuite en vase clos à  $120^\circ$ . Il constitue de longs prismes incolores, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Point de fusion:  $80^\circ$ .

Lorsqu'on traite l'acide bromonitrobenzoïque par le sulfure d'ammonium il se produit un acide sulfuré qui n'a pu être entièrement purifié et dont la formule n'a pu être établie. Cet acide constitue une poudre cristalline électrique d'un vert jaunâtre, insoluble dans l'eau, peu soluble dans le sulfure de carbone, plus soluble dans l'alcool bouillant.

L'acide bromonitrobenzoïque en solution alcoolique très-étendue, laissé pendant plusieurs semaines en contact avec du zinc et de l'acide sulfurique très-faible, se transforme en *acide bromamidobenzoïque*,



fusible à  $196^\circ$  environ, mais se décomposant pendant la fusion.

Le sel de baryum,  $[C^7H^3Br(AzH^2)O^2]^2Ba + 4H^2O$ , cristallise en petites aiguilles et est très-soluble dans l'eau.

Le sel d'argent fournit un précipité caséeux tout à fait insoluble dans l'eau.

Le sel de plomb est également un précipité caséeux peu soluble.

En même temps que l'acide bromamidobenzoïque, il se produit toujours de l'*acide bromazobenzoïque*  $(C^{14}H^8Br^2Az^2O^4)^2 + H^2O$ .

L'*acide α-bromamidobenzoïque* se produit lorsqu'on traite l'acide α-bromonitrobenzoïque par le zinc et l'acide sulfurique; il constitue des aiguilles fines, fusibles entre  $160$  et  $162^\circ$ .

Le sel de baryte,  $[C^7H^3Br(AzH^2)O^2]^2Ba + H^2O$ , se présente sous forme de belles aiguilles blanches agglomérées en boules, solubles dans l'eau.



Sel d'argent. Longues aiguilles blanches satinées, solubles dans l'eau. Le sel de plomb a la même apparence.

On voit, par ce qui précède, que les propriétés des acides bromamidobenzoïque et  $\alpha$ -bromamidobenzoïque diffèrent notablement entre elles.

L'acide bromonitrobenzoïque, traité par l'étain et l'acide chlorhydrique, puis additionné d'acide sulfurique et évaporé à siccité au bain-marie et repris par l'eau, fournit l'acide bromamidobenzoïque. Ce sont des aiguilles jaunâtres, fusibles de 201 à 202°, peu solubles dans l'eau.

L'acide  $\alpha$ -bromonitrobenzoïque, soumis au même traitement, se transforme en aiguilles cristallines très-solubles, qui sont du sulfate d'acide amidobenzoïque,  $\text{S} \cdot \text{O}^4\text{H}^2, \text{C}^7\text{H}^5(\text{AzH}^2)\text{O}^2$ .

Le sel d'argent,  $\text{C}^7\text{H}^4(\text{AzH}^2)\text{AgO}^2$ , constitue de fines aiguilles jaunâtres.

L'acide bromodracyle diffère des deux acides bromobenzoïques dont l'histoire vient d'être faite. On l'obtient en traitant le toluène bromé par l'acide chromique. Il est presque insoluble dans l'eau froide; soluble dans l'eau bouillante et plus soluble encore dans l'alcool et l'éther. La solution étherée l'abandonne sous forme de petites aiguilles cristallines, sublimables en lamelles et fusibles à 251°.

Sel de baryum,  $(\text{C}^7\text{H}^4\text{BrO}^2)^2\text{Ba}$ . Petites lamelles blanches nacrées, solubles dans l'eau.

Sel d'argent,  $\text{C}^7\text{H}^4\text{BrO}^2\text{Ag}$ . Petites aiguilles blanches peu solubles dans l'eau bouillante, mais solubles, dans beaucoup d'alcool.

L'éther est un liquide d'une odeur agréable.

On obtient l'acide bromonitrodracyle,  $\text{C}^7\text{H}^4\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2$ , en dissolvant l'acide bromodracyle sec dans l'acide azotique fumant chaud et en étendant la solution avec de l'eau. Il constitue une masse cristalline granulée, plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid, soluble dans l'alcool; il est fusible à 199° et se sublime en aiguilles.

Sel de baryum  $[\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2]^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$ . Aiguilles peu solubles.

Sel d'argent  $\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2, \text{Ag}$ . Précipité gélatineux formé d'aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et dans beaucoup d'eau bouillante.

Sel de magnésium,  $[\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2]^2\text{Mg} + 6\text{H}^2\text{O}$ . Petites aiguilles blanches, réunies en sphères, très-solubles dans l'eau.

L'éther bromonitrodracyle constitue des prismes brillants, fusibles à 74°, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau.

Les auteurs ont aussi préparé l'acide bromonitrodracyle en chan-

geant l'ordre des opérations qu'on fait subir au toluène, afin de s'assurer si le produit final a de nouvelles propriétés; le résultat a fait voir que les différences constatées sont assez insignifiantes et qu'on peut admettre l'identité des acides dérivés.

Ainsi, l'on n'a pas oxydé immédiatement le toluène bromé, mais on l'a dissous d'abord dans l'acide azotique fumant, et après avoir purifié le bromonitrotoluène par distillation, on l'a oxydé.

Le bromonitrotoluène,  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}(\text{C}^6\text{H}^3)(\text{AzO}^2)$ , est un liquide bouillant à  $265^\circ$ .

Soumis à l'oxydation, il produit un *acide bromonitrodacrylique* dont le point de fusion est à  $195^\circ$ , c'est-à-dire  $4^\circ$  au-dessous de celui obtenu par l'acide bromodacrylique.

Le sel de baryum,  $[\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2]^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$ , constitue de petites aiguilles solubles.

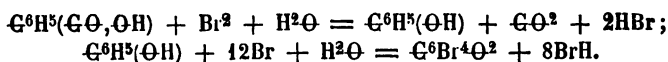
Le sel de magnésium,  $[\text{C}^7\text{H}^3\text{Br}(\text{AzO}^2)\text{O}^2]^2\text{Mg} + 6\text{H}^2\text{O}$ , ne diffère pas du sel de l'acide obtenu par le premier procédé.

L'éther fond à  $70^\circ$  environ.

Les combinaisons anhydres de ces composés, telles que les acides et les éthers, ont été soumises par M. Philipp à une étude cristallographique détaillée, pour les résultats desquelles nous renvoyons au mémoire même.

Les formes cristallines des trois acides appartiennent au système monoclinodrique, et les différences ne portent que sur quelques surfaces. Il semble donc qu'un changement de position des atomes dans la même combinaison ne détermine pas inévitablement une modification dans la forme cristalline.

Les auteurs ont remarqué que dans la préparation de l'acide bromobenzoïque avec l'acide benzoïque, le brome et l'eau, il se produit toujours du *bromanile*, peut-être en vertu des équations suivantes :



**Sur des alcools et des aldéhydes substitués, par MM. BEILSTEIN et KÜHLBERG (1).**

Le chlorure de benzyle nitré peut être envisagé comme le chlorure de l'alcool nitrobenzoïque,  $\text{C}^7\text{H}^7(\text{AzO}^2)\text{O}$ , mais la préparation de l'alcool par cet éther réussit mal; on l'obtient plus facilement par l'acétate paranitrobenzylique,  $\text{C}^7\text{H}^6(\text{AzO}^2)(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$ . On prépare ce dernier en

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 467.

versant goutte à goutte de l'acétate de benzyle dans de l'acide nitrique très-concentré, refroidi par de la glace; on précipite ensuite par de l'eau à 0° et l'on fait cristalliser dans l'alcool.

Cet acétate nitré forme de longues aiguilles d'un jaune pâle, se colorant en rouge à la lumière. Il fond à 78°.

*Acide paranitrobenzylique*,  $C_7H_7(AzO^2)O$ . — Traité à 120° par la potasse, l'acétate précédent se décompose en donnant des flocons bruns. Pour préparer l'alcool libre, il faut enfermer l'acétate avec de l'ammoniaque aqueuse dans des tubes chauffés au bain-marie, jusqu'à dissolution complète à chaud; on fait recristalliser dans l'eau la bouillie cristalline obtenue par le refroidissement: on obtient ainsi de fines aiguilles, incolores et brillantes, fusibles à 93° et se colorant à la lumière. Si l'on chauffe avec l'ammoniaque au-dessus de 100°, il se forme des produits résineux.

L'oxalate *paranitrobenzylique*,  $[C_7H_7(AzO^2)]^2C^2O^4$ , obtenu en traitant l'oxalate benzylique par l'acide nitrique, fournit également cet alcool lorsqu'on le traite par l'ammoniaque.

L'oxalate de benzyle,  $(C_7H_7)^2C^2O^4$ , obtenu par l'oxalate d'argent et le chlorure de benzyle au bain-marie, forme de belles écailles blanches, fusibles à 80°,5, se décomposant en partie par l'ébullition, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles à froid.

L'alcool paranitrobenzylique et ses éthers donnent de l'*acide paranitrobenzoïque* par l'oxydation.

L'alcool *parachlorobenzoïque*,  $C_7H_7ClO$ , se forme par l'action à 160° de l'ammoniaque sur l'acétate correspondant. Le produit oléagineux se concrète à froid en une masse cristalline. Recristallisé dans l'eau, ce produit forme de longs cristaux aciculaires, peu solubles dans l'eau bouillante et insolubles à froid; fusible à 66°, bouillant sans décomposition, cet alcool donne de l'*acide parachlorobenzoïque*.

*Alcool dichlorobenzylique*,  $C_7H^6Cl^2O$ . — Le chlorure de benzyle bichloré,



bouilli avec une solution alcoolique d'acétate de potassium, fournit de l'*acétate dichlorobenzylique*,  $C^6H^3Cl^3(CH^2, C^2H^3O^2)$ , bouillant à 250°. Traité par l'ammoniaque en vase clos, cet éther fournit l'alcool dichlorobenzylique,  $C_7H^6Cl^2O$ .

*Aldéhyde parachlorobenzoïque*,  $C_7H^4ClO, H$ . — En faisant bouillir, suivant la méthode de MM. Grimaux et Lauth (1), du chlorure de benzyle

(1) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 106 (1867).

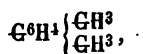
chloré avec une solution d'azotate de plomb, il se sépare du chlorure de plomb et un produit oléagineux qu'on sépare par du bisulfite de sodium.

L'aldéhyde mise en liberté de cette combinaison par la soude est un liquide bouillant sans décomposition. Il attire l'oxygène de l'air en se transformant en acide parachlorobenzoïque.

Le chlorure de benzyle nitré,  $C^7H^6(AzO^2)Cl$ , traité par l'azotate de plomb, donne une aldéhyde évidemment isomérique avec l'hydrure de nitrobenzoïle.

**Sur quelques dérivés du xylol et sur la synthèse du nitrobenzol,**  
par M. R. FITTIG (1).

Dans un travail antérieur (2), MM. Glinzer et Fittig ont obtenu, en introduisant du méthyle dans le toluène, un hydrocarbure qui doit être envisagé comme du méthylbenzyle,  $C^7H^7(CH^3)$ , ou du diméthylbenzol,



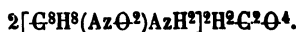
isomère avec le xylol du goudron de houille. Le travail actuel, fait en commun avec MM. Ahrens et Mattheides, a pour but d'approfondir cette isométrie.

Le méthyle-benzyle, traité à froid par l'acide azotique fumant, donne deux produits dinitrés isomériques qu'on sépare par des cristallisations répétées dans l'alcool. Le moins soluble cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à  $123^{\circ},5$ ; l'autre se présente en cristaux monocliniques, brillants et transparents, fusibles à  $93^{\circ}$ . Le xylol lui-même ne donne qu'un dérivé nitré, fusible à  $93^{\circ}$ , mais cristallisé en aiguilles ou en lamelles. Traité par un mélange d'acides sulfurique et nitrique, le méthyle-benzyle donne très-facilement un dérivé trinitré cristallisant dans l'alcool bouillant en aiguilles incolores et brillantes, fusibles à  $137^{\circ}$ . Le dérivé correspondant du xylol est moins soluble dans l'alcool bouillant, cristallise en plus petites aiguilles ou en lamelles, et fond à  $176-177^{\circ}$ . Ces diverses combinaisons nitrées se comportent aussi différemment par la réduction. Les dérivés du xylol donnent des bases stables et bien caractérisées, ceux du méthyle-benzyle donnent au contraire, presque tous, des bases difficiles à isoler. Le composé nitré fusible à  $123^{\circ},5$  donne seul une base bien caractérisée.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 523.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. IV, p. 36 (1865).

Le *nitroamidoxylol*,  $\text{C}^8\text{H}^8(\text{AzO}^2)(\text{AzH}^2)$ , s'obtient par l'action du sulfure d'ammonium sur le dinitroxylol; il se dépose de l'alcool en cristaux monocliniques jaunes, fusibles à 122-123°, très-peu solubles dans l'eau bouillante. Le *chlorhydrate*,  $\text{C}^8\text{H}^8(\text{AzO}^2)\text{AzH}^2\cdot\text{HCl}$ , forme de petits cristaux jaune pâle, très-solubles. Le *sulfate*  $2[\text{C}^8\text{H}^8(\text{AzO}^2)\text{AzH}^2]^2\text{H}^2\text{SO}^4$ , cristallise en fines aiguilles réunies en faisceaux, ainsi que l'oxalate



Le *nitramidométhyle-benzyle* s'obtient par le dérivé dinitré fusible à 123°,5; il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 96° et sublimes. Le *chlorhydrate*,  $\text{C}^8\text{H}^8(\text{AzO}^2)\text{AzH}^2\cdot\text{HCl}$ , est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *diamidoxylol*,  $\text{C}^8\text{H}^8(\text{AzH}^2)^2$ , résulte de la réduction du dinitroxylol par le zinc et l'acide chlorhydrique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants, et assez soluble dans l'eau froide; il cristallise en prismes déliés incolores, se colorant à la lumière et fondant à 152° en brunissant. Le *chlorhydrate*,  $\text{C}^8\text{H}^8(\text{AzH}^2)^2\text{HCl}$ , est très-soluble dans l'eau, d'où il se sépare par l'addition d'acide chlorhydrique en prismes monocliniques incolores. Le *sulfate*,  $\text{C}^8\text{H}^8(\text{AzH}^2)^2\text{H}^2\text{SO}^4$ , est soluble dans l'eau, d'où il se sépare par l'addition d'alcool, à l'état d'une poudre blanche.

*Dibromoxylol*,  $\text{C}^8\text{H}^8\text{Br}^2$ . — Il se forme en laissant séjourner à froid une molécule de xylol avec deux molécules de brome, lavant, distillant et faisant cristalliser dans l'alcool bouillant. Il se présente alors en lames nacrées incolores, fusibles à 69° et bouillant à 255-256° sans décomposition. Il est peu soluble dans l'alcool froid. L'acide nitrique fumant le transforme en *nitrodibromoxylol*,  $\text{C}^8\text{H}^7(\text{AzO}^2)\text{Br}^2$ , fusible à 108° et cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles incolores.

*Dibromométhyle-benzyle*,  $\text{C}^8\text{H}^8\text{Br}^2$ . — Ressemble beaucoup au dibromoxylol, il fond à 72° (au lieu de 69°); son dérivé nitré ne se distingue guère non plus du nitrodibromoxylol; il fond seulement à 4° au-dessus, c'est-à-dire à 112°.

Tous ces faits montrent que le méthyle-benzyle synthétique est un peu différent du xylol. L'un et l'autre donnent, lorsqu'on les oxyde par l'acide chromique, de l'acide téréphtalique qui paraît identique dans les deux cas, mais cet acide ne cristallisant pas et n'ayant pas de point de fusion, il est difficile d'y constater une isomérisie peu prononcée. L'acide toluïque qui se forme lorsqu'on oxyde le xylol par l'acide nitrique étendu, se prête mieux à cet examen; mais encore ici c'est la même acide toluïque, fusible à 176°, qui prend naissance. Il est donc

probable que l'isomérisie entre ces deux hydrocarbures ne se manifeste que lorsqu'on y remplace de l'hydrogène par un autre élément.

En oxydant le monobromoxylol par l'acide chromique, M. Ahrens a obtenu l'*acide parabromotoluïque*,  $\text{C}^8\text{H}^7\text{BrO}^2$ . Cet acide est peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare en petits cristaux blancs, fusibles à 205-206° et sublimables en petites aiguilles. Son sel *barytique*,  $(\text{C}^8\text{H}^6\text{BrO}^2)^2\text{Ba} + 4\text{H}^2\text{O}$ , cristallise dans l'eau en aiguilles incolores. Le sel de calcium, plus soluble que le précédent, cristallise en longues aiguilles, avec  $3\text{H}^2\text{O}$ . Le sel d'argent,



forme un précipité incolore. L'*éther*,  $\text{C}^8\text{H}^6\text{BrO}^2, \text{C}^2\text{H}^5$ , est un liquide incolore, d'une odeur agréable, cristallisant à 5° et bouillant à 275°.

*Acide nitroparabromotoluïque*,  $\text{C}^8\text{H}^6(\text{AzO}^2)\text{BrO}^2$ . — Il se forme par l'action de l'acide nitrique fumant sur le précédent; il cristallise dans l'alcool en petits cristaux très-nets, fusibles à 175° en brunissant. Son sel de baryum,  $\text{Ba}, 2(\text{C}^8\text{H}^5(\text{AzO}^2)\text{BrO}^2) + 3\text{H}^2\text{O}$ , et son sel de calcium sont solubles dans l'eau, d'où ils cristallisent, le premier en belles aiguilles incolores, le second en cristaux mamelonnés.

*Acide paradibromotoluïque*,  $\text{C}^8\text{H}^6\text{Br}^2\text{O}^2$ . — Il s'obtient en chauffant très-longtemps du dibromoxylol avec du chromate de potassium et de l'acide sulfurique étendu. Séparé de ses sels, il forme une masse volumineuse amorphe, peu soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles groupées en faisceaux, fusibles à 185-186°.

*Monobromonitroxylol*,  $\text{C}^8\text{H}^8(\text{AzO}^2)\text{Br}$ . — Se forme en traitant à froid le monobromoxylol par l'acide nitrique fumant.

Liquide dense, jaune pâle, bouillant à 260-265° en se décomposant en partie.

*Dirxyle*,  $\left. \begin{matrix} \text{C}^8\text{H}^9 \\ \text{C}^8\text{H}^9 \end{matrix} \right\}$ . — S'obtient en très-petite quantité par l'action du sodium sur le monobromoxylol, en même temps qu'il se régénère beaucoup de xylol. C'est un liquide incolore et opalin, bouillant à 290-295°.

**Sur les produits secondaires de la préparation de l'acide benzol-sulfureux et de ses homologues, par M. R. OTTO (1).**

*Sulfophénylénéthylène*,  $\left\{ \begin{matrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{S}^2\text{O}^2 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \end{matrix} \right.$ . — Ce composé, déjà entrevu par

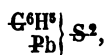
(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 257.

M. Kalle, prend naissance dans la préparation de l'acide benzolsulfureux (hydrure de sulfophényle) (1), par l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorure phénylsulfureux en solution étherée; on le sépare de l'acide auquel il reste mélangé lorsqu'on met ce dernier en liberté, par l'action du carbonate de sodium dans lequel il est insoluble. C'est une huile jaunâtre, plus dense que l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et la benzine; l'eau bouillante en dissout une petite quantité. Chauffé, il donne du charbon, de l'acide sulfureux et un produit distillé; il ne se combine pas aux bisulfites alcalins. L'acide sulfurique fumant le dissout avec une belle coloration bleue qui disparaît par l'addition d'eau; lorsqu'on sature la liqueur par du carbonate de baryum, il reste un sel barytique en dissolution.

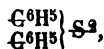
Sous l'influence de l'hydrogène naissant, le sulfophénylène éthylène donne du sulfhydrate de phényle et de l'alcool :



Ce sulfhydrate de phényle est identique avec le sulfhydrate obtenu par M. Vogt en faisant agir l'hydrogène naissant sur le chlorure phénylsulfureux; le point d'ébullition 170-173° est à la vérité différent, le produit de M. Vogt bouillant à 165°, mais ses réactions sont les mêmes : formation d'une combinaison plombique,



par l'action d'un sel de plomb; formation de bisulfure de phényle,



par l'action de l'acide nitrique de 1,2 de densité.

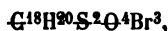
L'action de l'acide nitrique fumant sur le sulfophénylène éthylène est très-énergique : il se forme de l'acide nitrophénylsulfureux avec de petites quantités d'acide picrique, de nitro- et de binitrobenzine, ainsi que de l'acide phénylsulfureux et de l'alcool.

Le sulfotoluylène éthylène,  $\begin{array}{c} \text{C}^7\text{H}^6\text{S}\text{O}^2 \\ \text{C}^3\text{H}^4 \end{array}$ , se forme accessoirement dans la préparation de l'acide toluolsulfureux; sa grande tendance à cristalliser rend sa préparation facile; il forme des prismes rhomboïdaux, volumineux et brillants, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et la benzine. Il fond à 75-76°. Chauffé dans

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VIII, p. 426 (1867).

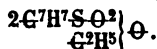
un tube, il charbonne, dégage de l'acide sulfureux et un corps ayant l'odeur des mercaptans. Il se dissout dans l'acide sulfurique fumant avec une coloration violette. L'hydrogène naissant le transforme en alcool et en *métasulphhydrate de benzyle* identique avec celui de M. Maerker (1). Avec l'acide azotique fumant, il donne de l'acide nitrotoluénysulfureux, du nitrotoluène et de l'alcool.

Le sulfotoluyléthylène en solution étherée se combine directement au brome pour donner le produit cristallisé en aiguilles blanches,



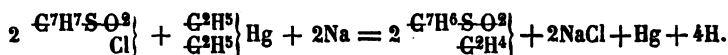
fusible à 93°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et la benzine.

La solution alcoolique de ce bromure, chauffée pendant quelque temps, perd tout son brome, fixe de l'eau et se transforme en éther toluolsulfureux,



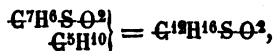
Dans la préparation des acides xylolsulfureux, cumolsulfureux et même naphtylsulfureux, il se forme des produits secondaires qui sont très-probablement analogues au sulfophénylénéthylène.

*Formation et cristallisation de ces composés.* — Pour expliquer leur formation, l'auteur pense que l'amalgame de sodium, en présence du chlorure d'acide et de l'éther, donne d'abord du mercuréthyle qui se décompose ensuite suivant l'équation :



Ces combinaisons sont peut-être de véritables acétones à radicaux diatomiques, quoiqu'elles ne se combinent pas aux bisulfites.

*Sur les produits secondaires de l'action de l'amalgame de sodium sur le chlorure toluényle-sulfureux dissous dans l'éther amylique.* — Dans le but de produire du sulfotoluylénamylène,



l'auteur fit agir l'amalgame de sodium sur le chlorure toluénysulfureux dissous dans l'éther amylique pur ou dans un mélange de toluène et d'éther amylique; mais il ne se forme pas de sulfotoluylénamylène. Dans le premier cas, il se forme, outre l'acide toluolsulfureux, de belles aiguilles blanches fusibles à 35°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et renfermant  $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{S}^2\text{O}^4$ ; dans le second cas,

(1) Voy. *Bulletin de la Société chimique*, nouv. sér., t. VI, p. 55 (1865).



il y eut des aiguilles plus volumineuses, fusibles à 78-79° et renfermant  $C^{12}H^{16}S^2O^5$ . Il se forme en outre une petite quantité d'un corps fusible à 160-163°, se présentant en belles lamelles et renfermant du mercure; enfin un corps fusible à 40° et paraissant être le sulfure de métabenzyle de M. Maerker.

**Action de l'eau sur les acides toluol- et benzolsulfureux,**  
par M. R. OTTO (1).

L'acide toluolsulfureux, chauffé à 150° avec de l'eau, se dédouble en *acide toluolsulfurique*,  $C^7H^8S-O^3$ , et en un composé renfermant  $C^7H^8S-O$ . Ce dernier n'est pas un acide; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant d'où il se sépare en beaux cristaux rhomboédriques. Réduit par le zinc et l'acide sulfurique, il donne du métasulphhydrate de benzyle. Il paraît s'unir directement au brome. L'acide benzolsulfureux donne un produit analogue.

**Sur quelques essais faits dans le but de préparer un cyanure phényle-sulfureux (de sulfobenzol),** par M. R. OTTO (2).

Lorsqu'on mélange, dans de l'alcool à 80 centièmes, une molécule de cyanure de potassium avec une molécule de chlorure phényle-sulfureux, il se dégage beaucoup d'acide cyanhydrique et il se forme une résine brune; en soumettant la liqueur alcoolique à la distillation, il passe une petite quantité d'un corps doué de l'odeur du benzonitrile, et le résidu renferme du phénylsulfit de potassium et de l'acide phényle-sulfureux. Si l'on emploie un excès de cyanure de potassium, on obtient une plus grande quantité de résine qui ne se prête à aucune recherche. Si l'on mélange les deux corps en solution étherée, ou dans la benzine, il n'y a pas de réaction. Comme le chlore transforme l'acide benzolsulfureux en chlorure de sulfobenzol, on pouvait s'attendre à ce que le cyanogène agirait d'une manière analogue, mais la réaction n'a pas lieu.

La cyanure de sulfobenzol  $\left. \begin{matrix} C^6H^5S-O^2 \\ \text{GAZ} \end{matrix} \right\}$  serait intéressant à connaître à cause de ses dérivés. En supposant qu'il soit analogue aux cyanures d'éthyle, etc., on devrait pouvoir en faire dériver un acide,  $C^6H^5S-O^4$ , qui serait à l'acide toluolsulfurique ce que l'acide malo-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 262.

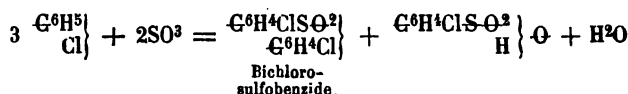
(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 262.

nique est à l'acide lactique, et à l'acide toluolsulfureux ce que l'acide malonique est à l'acide propionique.

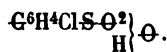
**Sur la bichlorosulfobenzide, par M. R. OTTO (1).**

L'auteur n'a pas pu obtenir ce corps par l'action du chlore ou du perchlorure de phosphore sur la sulfobenzide ; à la lumière diffuse il a obtenu de la benzine chlorée et du chlorure phénylsulfureux ; à la lumière l'action est encore plus énergique.

Mais on obtient facilement la bichlorosulfobenzide lorsqu'on fait agir à froid l'anhydride sulfurique sur la benzine monochlorée :



On reprend par l'eau qui sépare l'excès d'acide sulfurique et les produits chlorés solubles. La bichlorosulfobenzide forme des aiguilles soyeuses inodores, fusibles à 140-141° (d'après M. Gerike elle fond à 152°), insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool bouillant et l'éther. On peut la sublimer. L'acide sulfurique la dissout en produisant de l'acide chlorophénylsulfureux,

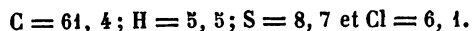


Elle n'est pas attaquée par la potasse alcoolique concentrée, contrairement à ce qu'a trouvé M. Gerike ; l'acide nitrique fumant la dissout sans la modifier ; ce n'est que mélangé d'acide sulfurique qu'il la transforme en un composé nitré fusible à 178°.

*Action de l'amalgame de sodium.* — Ce corps, en agissant sur une solution alcoolique de bichlorosulfobenzide, la transforme principalement en benzine et acide phénylsulfureux ; mais cette transformation n'est pas immédiate, il se forme d'abord de l'acide chlorophénylsulfureux, et si l'on interrompt l'opération avant la fin, on peut constater la présence de ce dernier. Le même fait a déjà été observé par M. Glutz. Il se forme en même temps un autre acide que l'auteur n'a pas pu analyser, qui se sépare à l'état oléagineux lorsqu'on traite son sel de soude par un acide, qui possède une odeur douceâtre particulière, et qui se réduit par le zinc et l'acide sulfurique à l'état de sulfhydrate de phényle. Enfin l'auteur a encore observé la production d'un corps résineux qui

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 609.

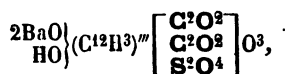
cristallise dans l'alcool et l'éther en cristaux blancs, réunis en choux-fleurs, fusibles à 84° et renfermant :



La sulfobenzide n'est pas attaquée par le zinc et l'acide sulfurique, ni par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique; mais une solution de permanganate de potassium paraît l'oxyder.

**Sur l'acide sulfophtalique, par M. O. LÖEW (1).**

Pour préparer cet acide, on fait arriver de la vapeur d'acide sulfurique anhydre sur de l'acide phthalique et on chauffe le mélange obtenu pendant quelque temps de 100 à 150° en tube scellé. Le contenu du tube est plus tard exposé à l'action de l'air humide; la solution aqueuse est neutralisée à froid par le carbonate de plomb; les sulfate et phthalate de plomb restent indissous, et le sulfophtalate entre en solution. On concentre à une douce chaleur, on précipite par l'hydrogène sulfuré et on neutralise la liqueur filtrée par le carbonate de baryte; le sel de baryte :



est précipité par l'alcool; il est amorphe et blanc.

Les solutions aqueuses de l'acide sulfophtalique et de ses sels éprouvent une décomposition partielle à l'ébullition; de l'acide sulfurique est mis en liberté, et probablement un peu d'acide phthalique. Le sulfophtalate de plomb est déjà décomposé à une chaleur modérée. Les autres sels constituent des masses sirupeuses. L'acide lui-même se prend en un magma cristallin lorsqu'il est exposé dans le vide sec. Le rendement total de l'acide sulfophtalique est le dixième environ de l'acide phthalique employé.

**Sur quelques réactions de l'aldéhyde anisique,**  
par MM. SAYTZEFF et SAMOSADSKY (2).

L'aldéhyde anisique en solution alcoolique, mise en présence d'amalgame de sodium, donne, après quelques jours, une abondante cristallisation, et la solution alcoolique, additionnée d'eau, laisse séparer de nouveaux cristaux différents des premiers.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 257. [Nouv. sér., t. LXVII.] Septembre 1867.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 678.

Les premiers cristaux, purifiés par cristallisation dans l'alcool bouillant, forment des tables rhomboïdales ou des pyramides peu solubles dans l'alcool froid, à peu près insolubles dans l'eau ; ils fondent à 172° et se concrètent à 140° ; la distillation les dédouble en acide et aldéhyde anisique. L'acide nitrique colore cette substance en rouge cerise et finit par la transformer en acide anisique. L'acide sulfurique la colore en violet. D'après l'analyse, elle renferme  $C^{16}H^{18}O^4$ , et est par conséquent intermédiaire entre l'aldéhyde et l'alcool anisique. Traitée par la potasse fondue, elle donne une masse brune ayant l'odeur de l'acide phénique.

Les cristaux qui se retirent des eaux-mères des précédents, sont facilement solubles dans l'eau bouillante en y fondant en partie ; par le refroidissement, ils se déposent en fines aiguilles blanches fusibles à 125° et donnant les mêmes réactions que les précédents avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique. Distillés, ils donnent un peu d'aldéhyde anisique. Leur composition est aussi très-rapprochée de celle des premiers cristaux. C'est peut-être un corps analogue à la benzoïne, c'est-à-dire un polymère de l'aldéhyde anisique.

**Sur la basicité de l'acide gallique, par M. HLASIWETZ (1).**

L'acide gallique qui appartient à la série :

|                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| $C^7H^5O$ , $H\Theta$     | Acide benzoïque,       |
| $C^7H^4O$ , $(H\Theta)^2$ | Acide salicylique,     |
| $C^7H^3O$ , $(H\Theta)^3$ | Acide protocatéchique, |
| $C^7H^2O$ , $(H\Theta)^4$ | Acide gallique,        |

doit être tétrabasique. Cette manière de voir est confirmée par l'existence des sels suivants.

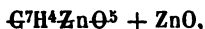
On obtient un sel barytique tétrabasique,  $C^7H^2Ba^2O^5 + 5H^2O$ , en ajoutant de l'eau de baryte à une solution d'acide gallique saturée par du carbonate de baryum. Le précipité blanc, bleuissant rapidement à l'air, a déjà été observé par Pelouze, mais non analysé. En opérant avec certaines précautions, on peut l'obtenir assez pur pour l'analyser. A cet effet, l'auteur produit le précipité en opérant dans un flacon à trois tubulures, rempli d'hydrogène ; par une tubulure on faisait tomber l'eau de baryte, les autres tubulures servaient à faire passer le courant d'hydrogène et à laver à l'eau bouillie le précipité formé ; après un lavage suffisant, le précipité était rapidement décanté et desséché dans le vide sec ; de cette manière, la partie supérieure seulement du pro-

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 273.

duit sec était légèrement colorée. Une fois desséché, ce sel est assez stable; à 150° il perd son eau.

On obtient un sel plombique tétrabasique,  $\text{C}^7\text{H}^2\text{Pb}^2\text{O}^5$ , en ajoutant de l'acide gallique à une solution bouillante d'acétate de plomb en excès (Liebig, Büchner, Strecker).

Büchner a décrit un sel de zinc auquel on a assigné la formule,



mais qu'on peut tout aussi bien écrire  $\text{C}^7\text{H}^2\text{Zn}^2\text{O}^5 + \text{H}^2\text{O}$ . Büchner a de même décrit des gallates d'étain et de cobalt qu'on peut représenter par les formules :



En ajoutant à l'existence de ces sels celle de l'acide tétracétylogallique de M. Nachbauer,  $\text{C}^7\text{H}^2(\text{C}^2\text{H}^2\text{O})^4\text{O}^5$ , on voit que l'acide gallique est tétrabasique au même titre que l'est l'acide tartrique et que l'acide citrique est pentabasique. Dans tous les cas, il est tétratémique.

**Sur les dérivés bromés des acides gallique, pyrogallique et oxyphénique, par M. HLASIWETZ (1).**

Ces trois acides s'unissent très-facilement au brome par addition directe; en opérant avec un excès de brome et chauffant ensuite au bain-marie pour chasser toutes les parties volatiles, on obtient une masse friable, légèrement colorée; on purifie le produit par plusieurs cristallisations; celles-ci se font dans l'eau bouillante pour les acides bromogallique et bromopyrogallique, et dans l'alcool étendu pour l'acide bromoxyphénique.

L'acide bromogallique (2),  $\text{C}^7\text{H}^4\text{Br}^2\text{O}^5$ , se sépare en cristaux monocliniques ressemblant au gypse, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante. Sa solution est colorée en bleu-violet par le chlorure ferrique, et en rouge, puis en brun, par l'ammoniaque. L'eau de baryte y fait naître un précipité qui se colore en bleu par l'agitation. En essayant d'obtenir un acide plus oxydé par l'action de la potasse, l'auteur a observé la substitution inverse de l'hydrogène au brome, ce que M. Lautemann avait déjà remarqué avec l'acide diiodosalicylique.

L'acide bromopyrogallique  $\text{C}^6\text{H}^3\text{Br}^2\text{O}^3$  forme des aiguilles jaunes,

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 285.

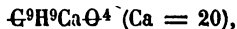
(2) M. Grimaux a déjà décrit les acides monobromogallique et dibromogallique (*Voy. Bullet. de la Soc. chimique*, nouv. sér., t. VII, p. 479). Ed. W.

aplaties, brillantes, appartenant au système du prisme rhomboïdal. Il est moins soluble dans l'eau bouillante que l'acide bromogallique; ses réactions sont à peu près les mêmes. L'acide bromopyrogallique renferme la même quantité de brome que la bromophloroglucine; l'auteur poursuit des recherches comparatives sur ces deux isomères.

L'acide bromoxyphénique,  $C^6H^3Br^4O^3$ , est insoluble dans l'eau; il cristallise très-facilement dans l'alcool étendu en aiguilles rougeâtres rhomboïdales. Sa solution donne une coloration bleu foncé avec le chlorure ferrique; la potasse les colore en jaune d'or et l'eau de baryte y produit un précipité gélatineux jaunâtre. On pouvait s'attendre qu'en agissant sur cet acide, la potasse caustique le transformerait en un acide de même composition que l'acide aconitique  $C^6H^6O^6$ ; mais, probablement par suite d'une action plus profonde, l'auteur n'a obtenu que les acides acétique et oxalique.

**Sur l'acide hydrocaféique, par M. HLASIWETZ (1).**

L'acide caféique en solution aqueuse se transforme facilement en acide hydrocaféique par son ébullition avec de l'amalgame de sodium. Pour retirer cet acide, on neutralise la solution par de l'acide sulfurique, à l'abri de l'air; on décante et l'on agite avec de l'éther; celui-ci dissout l'acide hydrocaféique et l'abandonne par l'évaporation en cristaux rhomboïdaux renfermant  $C^9H^{10}O^4$ . Sa solution aqueuse réduit les solutions alcalines de cuivre. L'acétate de plomb le précipite en blanc; ce précipité séché à 130° renferme  $C^9H^7Pb^3O^4$  (Pb = 103). Le chlorure ferrique le précipite en vert, et la coloration devient rouge par l'addition de soude. Les alcalis colorent l'acide hydrocaféique en rouge-brun. Le sel de calcium forme une masse gomméuse



ainsi que le sel de baryum. La solution de ces sels réduit le nitrate d'argent et les sels de cuivre. L'eau de brome colore la solution de l'acide en brun et, après l'évaporation, il reste une résine brune. L'acide hydrocaféique possède la même composition que l'acide umbellique. Pendant sa préparation, il se forme en même temps, en petite quantité, une combinaison que les alcalis colorent en brun-vert.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 654.

**Sur l'acide hydroparacoumarique, par M. MALIN (1).**

L'acide hydroparacoumarique  $C^9H^{10}O^3$ , qui se prépare comme l'acide hydrocaféique, forme de petits cristaux monocliniques fusibles à 125° et solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution n'est pas précipitée par les sels de plomb, de cuivre et de mercuricum; le chlorure ferrique le modifie à peine. Il donne avec l'azotate mercureux un précipité blanc; il réduit les solutions alcalines de cuivre. L'eau bromée le résinifie. On obtient un sel ammoniacal cristallisé en faisant évaporer la solution ammoniacale de l'acide. La solution de ce sel n'est pas précipitée par les chlorures de baryum et de calcium, ni par le sulfate de cuivre. Le nitrate d'argent y forme un précipité qui se colore un peu à la lumière. L'acide hydroparacoumarique est isomère avec les acides mélilotique et phlorétique.

**Sur l'éther chrysammique, par M. J. STENHOUSE (2).**

On fait bouillir de l'acide chrysammique pur, obtenu au moyen du sel de calcium, avec douze fois son volume d'eau; on le fait dissoudre dans une solution concentrée de carbonate de sodium, et on rend la liqueur légèrement alcaline. Au bout de 16 heures environ, tout le chrysammate de sodium s'est déposé sous forme de cristaux; on les lave avec un peu d'eau froide, et on les fait cristalliser dans un peu d'eau bouillante.

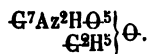
Le sel de sodium est transformé en sel d'argent; à cet effet on le fait dissoudre dans 50 parties d'eau chaude, on précipite avec un léger excès d'azotate d'argent, on lave à l'eau froide et on dessèche d'abord à une douce chaleur, puis à 100°.

Le chrysammate d'argent est mis en digestion avec cinq fois son poids d'iodure d'éthyle, pendant 10 à 15 minutes, au bain-marie, dans un matras muni d'un réfrigérant ascendant. Après avoir chassé l'excès d'iodure d'éthyle, on dissout l'éther chrysammique dans la benzine; pendant le refroidissement, il se sépare sous forme de cristaux d'un brun foncé, qu'on purifie en les faisant cristalliser dans de la benzine jusqu'à ce qu'ils deviennent jaune pâle; on termine par une cristallisation dans l'alcool. Dans toutes ces opérations il convient d'éviter toute humidité qui décomposerait l'éther.

(1) *Zeitschrift für Chemie*, nouv. sér., t. III, p. 655.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 367. [Nouv. sér., t. LXVII.]  
Septembre 1867.

L'alcool, qui dissout moins bien le chrysammate d'éthyle que la benzine, l'abandonne sous forme d'aiguilles cristallines dures, d'un rouge pâle; la benzine le laisse déposer sous forme de prismes jaunes durs. Cet éther est presque insoluble dans le sulfure de carbone et peu soluble dans l'éther. La chaleur le fond et le décompose en même temps; chauffé sur une lame de platine, il brûle lentement. Sa composition est représentée par



**Sur la préparation de l'acide viridique, par M. C. O. CECI (1).**

Dans le procédé de préparation de l'acide viridique, indiqué par M. Rochelder (2), il faut d'abord obtenir l'acide cafétannique; l'auteur l'extrait directement des grains de café.

On pulvérise ceux-ci grossièrement dans un mortier, ensuite dans un moulin à main; on épuise par un mélange d'alcool et d'éther bouillants pour enlever les corps gras, et on expose la matière humide à l'air. Lorsque, après avoir humecté plusieurs fois avec de l'eau, la pâte se colore en vert émeraude ou foncé, on est sûr qu'il s'est formé du viridate de chaux qui possède cette couleur caractéristique. En extrayant avec de l'acide acétique et de l'alcool, et en suivant, pour le reste de l'opération, la marche indiquée par M. Rochelder, on obtient finalement l'acide viridique sous forme d'une masse brune.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIII, p. 366. [Nouv. sér., t. LXVII.] Septembre 1867.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIII, p. 193 (1847).

---

**ERRATA**

Page 216, titre, au lieu de O. THAN, lisez C. THAN.

Page 322, ligne 4, au lieu de H<sup>2</sup>O, lisez HO (3<sup>e</sup> colonne).

Page 330, ligne 23, au lieu de benzine désoxydée, lisez benzoïne désoxydée.

Page 338, supprimez partout le signe %.



# TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

(TOME NEUVIÈME, NOUV. SÉRIE, 1<sup>er</sup> SEMESTRE 1868)

## A

ADNÉMAR (d'). Phosphate de chaux de Sombroso, 315.  
ARTUS. Fabrication du vinaigre, 255.  
AUBERTIN et BOMBIQUE. Fabrication du phosphore, 335.

## B

BAEYER (A.). Névrine, 241.  
BALSANO. Dépôt galvanique du fer, 250.  
BARFF (S.). Recherche du cyanogène, 312.  
BARTH. Résines artificielles, 70. — Sur l'acide protocatéchnique, 125.  
BARTHELEMY (A.). Dosage de l'acide carbonique dans les bicarbonates et dans les eaux naturelles, 371.  
BASSET (H.). Chlorure de carbone de Julin, 218.  
BAUSTARK (F.). Ethylène et acide chlorosulfurique, 221.  
BEILSTEIN et KUNLEBERG. Produit de substitution du toluène, 62. — Alcools et aldéhydes substitués, 490.  
BELLAMY. Dosage des matières organiques dans les eaux, 311.  
BERARD (P.). Cire de Carnahuba, 41.  
BEATHLOT (M.). Oxydure de carbone, 6. — Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, 8, 91, 178, 265. — Formation de l'acétylène dans les combustions incomplètes opérées par la pile, 103. — Phénomènes thermochimiques qui accompagnent la réaction de l'acide iodhydrique sur les matières organiques, 104. — Conditions générales qui président aux réactions chimiques, 115. — Transformation des acides bibasiques en acides monobasiques, 455. — Modification au thermomètre pour les hautes températures, 453. — Carbures pyrogénés, 456.  
BERTHELOT et JUNKELSCHE. Benzine perchlorée, naphthaline perchlorée et chlorure de Julin, 448.

BIRNBAUM (C.). Combinaisons de  $\text{PCl}_4$  avec l'amylène et le propylène, 63.  
BLAKE et JOHNSON. Voyez JOHNSON.  
BOMBIQUE (A.). Fabrication du chlorure de chaux, 172.  
BOMBIQUE et AUBERTIN. Voyez AUBERTIN.  
BOUCHERIE. Préparation des engrais, 250.  
BOURCOIN (E.). Electrolyse des acides et des sels organiques, 34. — Electrolyse de l'acide formique, 38. — Electrolyse de l'acide succinique, 301. — Electrolyse de l'acide malique, 427. — Electrolyse de l'acide benzoïque, 431.  
BRAUN (C. D.). Réactif de l'acide nitrique, 52.  
BRINMEYER. Sur le dinitronaphtol, 408.  
BROWN (J.). Révélateur à la gélatine, 172.  
BRUNGERER (M.). Etudes chimiques sur le choléra, 152.  
BRUSH (G. J.). Hydrate d'oxyde ferrique natif, 314.  
BURNARD (C. F.). Dosage de l'acide phosphorique, 310.  
BUTLEROW. Hydrocarbures de la série,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , 470.  
BUTLEROW et OSSOKIN. Formation des alcools et structure de l'éthylène, 468.

## C

CALVERT (C.). Oxydations produites au moyen du charbon, 49.  
CALVERT (C.) et JOHNSON (R.). Action de l'eau de mer sur certains métaux et alliages, 422.  
CARIUS (L.). Synthèse d'acides organiques, 119.  
CECE (C. O.). Acide viridique, 504.  
CHAPMAN. Oxydation de l'acide formique, 59. — Dosage de l'ammoniaque, 311. — Azotate d'amyle, 317.  
CHEVREUL (E.). Soies japonaise et française et leur aptitude à prendre la teinture, 412.  
CHURCH. Solubilité du sulfate de chaux, 208.  
CLAUS (A.). Oxydation de l'alcool amylique, 219.

CLAUS et KEEST. Névrite et sincaline, 242.

COOKE. Cryophyllite, 215.

COSTE et TAUPIN de ROSNAY. Extraction de l'ammoniaque des eaux d'égouts, 254.

COUPIER. Sur un noir d'aniline, 79.

CRAWSHAY. Utilisation des scories, 249.

CROFT (H.). Combinaisons du palladium, 313.

## D

DANCKWERTH. Action des acides gras sur l'économie, 333.

DESCAMPS (A.). Cyanures doubles analogues aux ferrocyanures, 443.

DEVILLE et TRÉOST. Perméabilité de la fonte par les gaz, 460.

DONNE (A.). Putréfaction des œufs, 460.

DOSIOS (L.). Considérations théoriques sur les solutions, 368.

DRUMMOND. Papier pour épreuves amplifiées, 173.

DUMAS. Eaux des égouts de Paris, 251.

DUPRÉ (A.). Synthèse de l'acide formique, 53.

## E

EGGERTZ (V.). Dosage du phosphore dans les fers, 49. — Dosage du soufre dans les fers, 370.

ENGLER (C.). Action du brome sur les nitrites, 71. — Action de l'ammoniaque sur la trichlorhydrine, 134.

ERLENMEYER et MÜLLHAUSER. Acide succinique par le chlorure d'éthylidène, 316.

## F

FAUST (A.). Préparation des bromures, 214. — Acide trichlorophénique et dichloroquinone, 234. — Sur l'acorine, 392.

FELL (M.). Fabrication de la céruse, 414.

FITTING (R.). Dérivés du xylol et synthèse du diméthyle-benzol, 493.

FLEISCHER. Thionessal, 238.

FLUCKIGER. Baume de copahu, 69.

FRANKLAND. Pouvoir éclairant de diverses substances, 254.

FREMY et TERREIL. Analyse immédiate des tissus des végétaux, 436.

FRIEDEL (C.) et LADENBURG (A.). Oxypchlorure de silicium, 355.

## G

GAL (H.). Action du chlorure de cyanogène sur le zinc-éthyle, 306.

GALETTI (M.). Dosage du cuivre et du zinc dans les minerais, 369. — Moyen de dépouiller d'acide chlorhydrique l'acide azotique du commerce, 459.

GAMGÉE (A.). Voyez WANKLYN.

GAUHE. Iodure de picrammonium, 58. — Cyanure de thionyle, 475.

GAUTIER (A.). Acétonitrile et propionitrile, 2.

GERLACH. Sel d'étain, 248.

GIBBS (W.). Recherches analytiques, 200.

GINTL. Dosage des ferrocyanures et des ferriocyanures, 202.

GLADSTONE. Acide pyrophosphorique, 205.

GLASER (C.). Transformation de l'aniline en azobenzol, 374.

GLINSKY et SAYTZEFF. Voyez SAYTZEFF.

GLUTZ. Dérivés de l'acide phénique, 380.

Acide salylique chloré, 382.

GOPPELSROEDER. Matière phosphorescente du bois de Cuba, 74.

GORUP-BESANZ (K. de). Acide amidovallérique, 374.

GRABOWSKI (A.). Sur le tannin de ratanhia, 389. — Acide filicique, 390.

GRAEBE (C.). Acide méthylsalicylique, 229.

GRAEBE et BORN. Acide hydrophthalique, 231.

GRAEBE et SCHULTZEN. Transformation des acides aromatiques dans l'organisme, 243. — Acide méthoxybenzoïque, 373.

GRAEGER. Cuivrage du fer et de l'acier, 171.

GRAUL. Teinture du coton en vert, 411.

GRESS (P.). Action du cyanogène sur l'acide amidobenzoïque, 59. — Sur des dérivés de substitution de la benzène, 61.

GRUBER (O. de). Voyez OTTE (R.).

GRUBER (J.). Acide binitrophénique, 225.

GUÉRARD-DESLAURIERS. Dosage du brai et du goudron dans les agglomérés de houille, 168.

## H

HANN. Nouvelle poudre à canon, 407.

HARGREAVES. Fabrication de l'acier, 343.

HAUGHTON. Analyse de météorites, 53. — Laves et feldspaths, 56.

HAUSKNECHT. Dérivés de l'acide érucique, 431.

HEINTZ. Emanations des fabriques de sucre, 253.

HLASIWETZ. Relations entre les tannins, les glucosides, les phlobaphènes et les résines, 63. — Sur quelques acide

tanniques, 122. — Basicité de l'acide gallique, 800. — Dérivés bromés des acides gallique, pyrogallique et oxyphénique, 501. — Acide hydrocaltéique, 502.  
**HOFER-GROSJEAN (E.)**. Alliage pour clichés, 406.  
**HOFMANN (A. W.)**. Huile de moutarde de la série éthylque, 478. — Préparation des acides aromatiques par les monamines homologues inférieures, 484.  
**HOPPE-SEYLER**. Action toxique de l'acide cyanhydrique, 149.  
**HÜBNER, OHLY et PHILIPP**. Isomérisation dans les acides aromatiques, 486.  
**HÜBNER et MECKER**. Combinaisons isomériques dérivées de l'acide benzoïque, 328.  
**HUIZINGA**. Ozone dans le sang, 396.

I

**IGELSTROEM**. Minéraux du Wermland, 57.

J

**JANASCH**. Acide trichlorodracrylique, 229. — Trixylamine, 239.  
**JOHNSON et BLAKE**. Hydrate de térébenthine naturel, 75.  
**JOHNSON et CRACE-CALVERT**. *Voyez* CALVERT.  
**JUNEMANN**. Ciment résistant à l'eau et au feu, 404.  
**JUNGFLEISCH (E.)**. Dérivés chloro-substitués de la benzine, 346.  
**JUNGFLEISCH et BERTHELOT**. *Voyez* BERTHELOT.

K

**KALLENBECK**. Bain de virage, 174.  
**KESÉ**. *Voyez* CLAUDE.  
**KENNGOTT**. Réaction alcaline de quelques minéraux, 54.  
**KNAFFL**. Colle forte liquide, 405.  
**KNESE**. Moules pour la galvanoplastie, 416.  
**KOHLER (H.)**. Sur la myéline et la cérébrine, 394.  
**KOLB (J.)**. Recherches sur le chlorure de chaux, 82.  
**KOPP (E.)**. Préparation des extraits de garance, 161.  
**KUBEL**. Dosage de l'acide nitreux, 203.  
**KULBERG et BEILSTEIN**. *Voyez* BEILSTEIN.

L

**LADENBURG (A.) et FRIEDEL (C.)**. *Voyez* FRIEDEL.

**LADENBURG (A.) et WICKELHAUS (H.)**. Action du brome sur quelques éthers, 356.  
**LAMONT (C.)**. Conservation des œufs, 413.  
**LEA (CAREY)**. Réaction des hyposulfites, 312.  
**LECOQ DE BOISBAUDRAN**. Sursaturation des solutions salines, 191.  
**LIMPRICHT et SCHWANNERT**. Combinaisons toluiques, 329.  
**LINDEMANN (E.)**. Transformation des hydrocarbures  $C^8H^{12}$  monobromés en acétones, 477.  
**LOEW**. Acide sulfophtalique, 499.  
**LOEWE (J.)**. Transformation de l'acide gallique en tannin, 388.  
**LORAIN (P.)**. Observations sur la composition des excréments cholériques, 155.  
**LUCA (de) et PANCINI (P.)**. Recherches sur la salive, 400.  
**LUNGE**. Vernis noir, 256. — Sur les méthodes d'analyse suivies dans les fabriques de produits chimiques, 256.  
**LUTHRINGEN**. Géranésine, 343.

M

**MAISON**. Colchicine, 75.  
**MALIN (G.)**. Acide siliétannique, 391. — Acidehydroparacoumarique, 502.  
**MARÉCHAL**. *Voyez* TESSIÉ DU MOTAY.  
**MARIENAC**. Recherches sur le niobium et le tantalum, 465.  
**MARME**. Réactif des alcaloïdes, 203.  
**MECKER et HÜBNER**. *Voyez* HÜBNER.  
**MENNER (E.)**. Sels de l'acide oxyphénylsulfurique, 378.  
**MERZ**. Transformation des hydrocarbures en acides aromatiques, 328.  
**MEWES (Th.)**. Acide oxyéthylène-disulfonique, 472. — Sur quelques sels de l'acide cyanacétique, 473.  
**MULDER**. Blanchiment des huiles siccatives, 78. — Trisulfocarbonate d'acéténium, 219.  
**MÜLLHAUSER et ERLENMEYER**. *Voyez* ERLENMEYER.

N

**NASCHOLD**. Composition du bleu d'aniline soluble, 411.  
**NOELLNER**. Dosage de l'acide azotique, 201. — Chlorure stannoso-sodique, 210.

**OHLY**. *Voyez* HÜBNER.  
**OLSHAUSEN (O.)**. Action du chlorure de cyanogène sur l'éthylate de sodium, 317.

OSSOKIN et BUTLEROW. *Voy.* BUTLEROW.  
OTTO (R.). Dosage du soufre dans les  
matières organiques, 53. — Classifica-  
tion du thallium, 212. — Action de  
l'hydrogène naissant sur l'acide ben-  
zoglycolique, 328. — Oxyde de chrome  
cristallisé, 462. — Produits secondai-  
res de la préparation de l'acide ben-  
zolsulfureux, 494. — Action de l'eau  
sur les acides toluol- et benzolsulfu-  
reux, 497. — Cyanure de sulfobenzol,  
497. — Bichlorosulfobenzide, 498.  
OTTO (R.) et DE GRUBER (O.) Acide toluol-  
sulfureux, 132.

P

PANCERI (P.) et LUCA (de). *Voy.* LUCA.  
PATERA. Inflammabilité des tissus, 81.  
PAYNE (G.). Savons transparents, 253.  
PELIGOT (E.). Répartition des alcalis dans  
les végétaux, 402.  
PELOUZE (E.). Emploi de la naphthaline,  
250.  
PELTZER (R.). Sur quelques dérivés des  
acides paroxybenzoïque et anisique,  
445.  
PERKIN. Production artificielle de la cou-  
marine, 65. — Basicité de l'acide tar-  
trique, 222. — Dérivés de l'hydrure de  
salicyle, 236.  
PERLS. Présence du fer dans certains  
pigments de l'organisme, 157.  
PERRET. Sur un nouveau four à soude,  
344.  
PERUTZ. Recherche de l'acide butyrique  
dans la glycérine et son extraction, 422.  
PETTENKOFER (de) et VOLT (C.). Respiration  
pendant l'état de veille et l'état  
de sommeil chez l'homme, 331.  
PHILIPP. *Voy.* HÜBNER.  
PIEPER (O.). Dérivé chloré du toluène,  
229.  
POPOFF. Ethyle-diméthyle-carbinol, 471.  
— Isomérisation des acétones, 471.

R

REICHENBACH (E.). Composition des feuil-  
les de mûrier dans ses rapports avec  
la maladie des vers à soie, 150.  
REINDEL. Sulfates de cuivre basiques, 211.  
REINECKE (A.) et SCHULZE (E.). *Voy.*  
SCHULZE.  
REMBOLD (O.). Acide quinoxannique, 389.  
Tannin du grenadier, 391.  
RICHARD. Glaçure sans plomb pour les  
poteries, 404.  
RICHE (A.). Chlorures décolorants, 157.  
RIETH. Sur l'acétylène, 64.  
ROCHLEDER (F.). *Aesculus hippocastanum*,

333. — Sur l'escigénine, la caïnecine  
et la quinovine, 385. — Sur la sape-  
nine, 387.  
ROESLER (M.). Préparations d'étain, 244.  
ROSENSTIEHL. Utilisation des résidus de  
la fabrication de la soude et du chlo-  
rure de chaux, 339. — Recherche de  
l'aniline, 410.  
ROSENSTIEHL et SCHEURER-KESTNER. *Voy.*  
SCHEURER-KESTNER.  
RUBIEN. Oenanthyldène et caprylidène,  
480.

S

SALOSCHIN. Emploi du sulfate de sodium  
dans la teinture, 409.  
SAMOSADSKY. *Voy.* SATZJEFF.  
SATZJEFF et GLINSKY. Combinaisons vi-  
nyliques, 474.  
SATZJEFF et SAMOSADSKY. Aldéhyde anisi-  
que, 499.  
SCHAEFFER (G.). Sur un vert d'aniline,  
344.  
SCHEIBLER. Saccharimétrie optique, 204.  
SCHENK (R.). *Voy.* WANKLYN.  
SCHEURER-KESTNER (A.). Fabrication du  
chlorure de chaux, 159. — Régéné-  
ration du soufre des marcs de soude,  
419.  
SCHEURER-KESTNER et ROSENSTIEHL. Com-  
position des résidus du grillage des  
pyrites, 43.  
SCHIFF (H.). Urées condensées, 323.  
SCHMIDT (W.). Réaction entre l'hydrogène  
sulfuré et l'anhydride sulfureux, 313.  
SCHNEIDER. Epuration du gaz, 406.  
SCHOENBEIN. Oxydation de l'alcool en pré-  
sence des hydrocarbures, 74. — Ozone  
dans l'air, 199.  
SCHROEDER (H.). Acide hypogéique, 375.  
SCHULTZEN (O.). Produits de décomposi-  
tion de la théine, 239.  
SCHULTZEN et GRAEBE. *Voy.* GRAEBE.  
SCHULZE (E.) et REINECKE (A.). Composi-  
tion des graisses animales, 397.  
SCHWANERT et LIMPRICHT. *Voy.* LIM-  
PRICHT.  
SCHWARTZ. Emploi du carbonate de ma-  
gnésie, 80.  
SCHWARTZE. Ciments, 405.  
SCOTT (L.). Action des métaux alcalins  
sur le coton poudre, 383.  
SIERSCH (A.). Action du chlorure de so-  
dium sur le zinc, 48. — Formation des  
alcools de la série grasse en partant  
des alcools inférieurs, 136.  
SMITH (L.). Météorite du Colorado, 56.  
STAS (J. S.). Fabrication de la verrerie  
chimique, 417.  
STELLING (C.). Dosage de l'acide chlori-  
que, 53.  
STENHOUSE. Action du chlorure d'iode sur

l'acide picrique, 327. — Ether chrysammique, 503.  
**STINDE (J.)**. Enduit pour les cristallisoirs en fer, 419.  
**STOLBA (Fr.)**. Fluosilicate de cuivre, 211. — Fluosilicate de rubidium, 213.  
**STORER (F. H.) et WARREN (C. M.)**. *Voy. WARREN.*  
**STORER (F. H.) et WHELPLEY** *Voy. WHELPLEY.*  
**STOSS**. Emploi de l'oxyde de chrome pour polir l'acier, 406.  
**SWARTS**. Dérivés de l'acide itaconique, 317.

T

**TAUPIN DE ROSNAY et COSTE**. *Voy. COSTE.*  
**TAUSSIG**. Essai industriel des sucres, 76.  
**TERRELL**. Action des solutions salines sur les minéraux, 441.  
**TERRELL et FREMY**. *Voy. FREMY.*  
**TESSIE DU MOTAY et MARÉCHAL**. Préparation industrielle de l'hydrogène, 334.  
**THAN (C.)**. Oxy-sulfure de carbone, 216.  
**THIERCELM**. Note sur le nitrate de soude, ou salpêtre du Péron, 32.  
**THOMAS**. Utilisation des jaunes d'œufs, 413.  
**THORPE**. Acide carbonique contenu dans l'air, 198.  
**TICHBORNE**. Azotite d'amyle, 316.  
**TISSANDIER (G.)**. Eau minérale de Villa Salice, 417.  
**TOLLENS (B.)**. Oxychlorure de zinc comme mastic, 404.  
**TRIBE (A.)**. Solidification de l'eau et du bismuth, 308.  
**TROOST**. Fabrication du fer doux, 250.  
**TROOST et DEVILLE**. *Voy. DEVILLE.*  
**TUCKER**. Fer bronzé, 252.

U

**ULMICH (R.)**. Acide ricinoléique, 225.

V

**VELTER**. Utilité du sel marin en agriculture, 491.  
**VOGEL**. Photographie au charbon, 175.  
**VOHL (H.)**. Acides gras et savons obtenus au moyen des eaux grasses des ateliers de teinture, etc., 170. — Sulfure de cuprammonium, 212. — Naphthaline pure, 233, 336.  
**VOIT (C.) et PETTENKOFER (de)** *Voy. PETTENKOFER.*

W

**WAGNER (R.)**. Poudres métalliques, 252. — Désinfection des huiles minérales, 252. — Solubilité de quelques carbonates dans l'acide carbonique, 307.  
**WALKHOFF**. Traitement des mélasses, 254.  
**WANKLYN (J. A.)**. Titrage des éthers composés, 203.  
**WANKLYN et GAMCZE**. Action du permanganate de potasse sur l'urée, l'ammoniaque et l'acétamide, 321.  
**WANKLYN et SCHENK**. Synthèse de l'acide caproïque, 322.  
**WARINGTON (R.)**. Gaz dissous dans l'acide sulfurique, 309.  
**WARLITZ (R.)**. Acide éthersulfureux, 143.  
**WARREN et STORER**. Distillation sèche d'un savon calcaire, 324. — Huile minérale de Rangoon, 326.  
**WATTS**. Détermination des densités de vapeur, 46.  
**WEBER (O.)**. Tissu osseux en voie de ramollissement, 156.  
**WEINHOLD (C.)**. Acide oxyphénylène-disulfonique, 142.  
**WEISS (B.)**. Matière colorante du safran, 392.  
**WEITH**. Réduction des sels cuivriques par les sels ferreux, 214.  
**WELDON (Walter)**. Régénération du peroxyde de manganèse, 166.  
**WHELPLEY et STORER (Fr.)**. Grillage des minerais et des pyrites, 414.  
**WICHELHAUS (H.)**. Constitution des acides organiques à 3 atomes de carbone, 138.  
**WICHELHAUS (H.) et LADENBURG (A.)**. *Voy. LADENBURG.*  
**WILLIAMS (J.)**. Préparation de l'urée, 322.  
**WINKLER (Cl.)**. Equivalent du cobalt et du nickel, 47. — Indium, 207. — Préparation de l'acide iodhydrique, 213.  
**WISCHN (G.)**. Phénylène- et éthylène-diacétone, 476.  
**WOENLER**. Dosage de l'acide borique, 52. — Sur la préparation du thallium, 462. — Chlorure double de thallium et de fer, 463. — Recherches sur le cérium, 463.

Z

**ZIEGLER**. Succédané du noir animal, 81.  
**ZWENGER**. Sur l'acide méliotique et sa formation par la coumarine, 126.

# TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

(TOME NEUVIÈME, NOUV. SÉRIE, 1<sup>er</sup> SEMESTRE 1868)

## A

- ACÉNAPHTÈNE. Action de IH, 296.  
 ACÉTAMIDE. Action de IH, 183. — Oxydation par le permanganate de potasse, 321.  
 ACÉTATE paranitrobenzylrique, 490.  
 ACÉTONES (isomérisation des), 471. — Transformation des hydrocarbures  $C^6H^{10}$  en acétones, 477.  
 ACÉTONITRILE, 2.  
 ACÉTONIUM (trisulfocarbonate d'), 219.  
 ACÉTYLÈNE (préparation), 64. — Sa formation dans les combustions incomplètes opérées par la pile, 103.  
 ACIDE amidobenzoïque. Action du cyanogène, 59. — Isomérisation des acides amidobenzoïques et de leurs dérivés, 328.  
 — amidovalérique, 374.  
 — anisique. Sur quelques dérivés, 145.  
 Action de l'iode, 148.  
 — anisurique, 243.  
 ACIDES aromatiques. Leur transformation dans l'organisme, 243. — Leur formation industrielle en partant des hydrocarbures, 335. — Leur préparation au moyen des monamines homologues inférieures, 484. — Isomérisation des acides aromatiques, 486.  
 ACIDE azoteux. Dosage, 208.  
 — azotique. Réactif très-sensible, 52.  
 — Dosage, 201. — Purification, 459.  
 — benoléique, 481. — Bromure, 481.  
 — Action de l'acide azotique, 482.  
 — benzoglycolique. Action de l'hydrogène naissant, 328.  
 — benzoïque. Action de IH, 96. — Électrolyse, 431. — Isomérisation des dérivés bromés et nitrés, 486.  
 — benzolsulfureux. Produits secondaires de sa préparation, 494. — Action de l'eau, 497.  
 — borique. Dosage, 52.  
 — brassidique, 484.  
 — bromamidobenzoïque, 488.  
 — bromogallique, 501.  
 — bromonitrobenzoïque et bromonitrodracylique, 486.  
 ACIDE butyrique obtenu par l'action de IH sur l'acide succinique, 455. — Sa recherche dans la glycérine, et moyen de l'en extraire, 423.  
 — caféique, 123.  
 — cafétannique, 123.  
 — caproïque. Synthèse, 322.  
 — carbacétoxylique, 139.  
 — carbonique. Sa quantité dans l'air, 198. — émis pendant la respiration, 331. — Son dosage dans les bicarbonates et dans les eaux, 371.  
 — chloreux. Action sur la benzine, 119.  
 — chlorhydrique. Essai industriel, 261.  
 — chlorique. Dosage, 53.  
 — chlorophénylsulfurique, 380.  
 ACIDES chloropropioniques isomères, 133.  
 ACIDE chlorosulfurique et éthylène, 321.  
 — cinnamique. Sa transformation dans l'organisme, 243.  
 — cyanacétique. Ses sels, 473.  
 — cyanhydrique. Son action toxique, 149. — Action de IH, 188.  
 — dinitrophénique, 235.  
 — dracylique (trichloro-), 229. — Bromonitrodracylique, 486.  
 — érucique et dérivés, 481.  
 — esciglycolique, 383.  
 — escioxalique, 384.  
 — éthersulfureux, isomère de l'acide éthyle-sulfurique, 143.  
 — filicique, 390.  
 — filicitannique, 391.  
 — formique. Électrolyse, 39. — Synthèse, 58. — Oxydation, 59.  
 — galdique, 378.  
 — gallique. Sa transformation en tannin, 388. — Sa basicité, 500. — Dérivés bromés, 501.  
 — glycérique. Action du brome, 140.  
 ACIDES gras. Leur préparation par les eaux grasses des ateliers de teinture, etc., 170. — Leur action sur l'économie, 333.  
 ACIDE hydrocaféique, 502.  
 — hydroparacoumarique, 503.  
 — hydrophthalique, 281.  
 — hypogéique et dérivés, 375. — Bromure, 375. — Acide hypogéique me-

- nobromé, 375. — **Acide oxyhypogéique**, 377.
- Acide iodanisque**, 148.
- **iodhydrique**. Son emploi pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques, 8, 91, 178, 263. — Phénomènes thermochimiques qui accompagnent ces réactions, 104. — Sa préparation, 213. — Son action sur les acides bibasiques (acide succinique), 455.
  - **iséthionique**, nouveau mode de formation, 472.
  - **itaconique**. Sur quelques-uns de ses dérivés, 317.
  - **italamique**, 319.
  - **lactique**. Action du brome, 140.
  - **malique**. Electrolyse, 427.
  - **malonique** (isomère de l'), 139.
  - **mélilotique**. Ses propriétés et sa production artificielle à l'aide de la coumarine, 126.
  - **méthoxybenzoïque**, 373.
  - **méthylsalicylique**. Mode de formation, 230.
- Acides organiques**. Action de IH, 14. — Leur électrolyse, 34. — Synthèse d'acides organiques, 119. — Constitution des acides à trois atomes de carbone, 138. — Transformation des acides bibasiques en acides monobasiques, 455. (Voir aussi acides aromatiques.)
- Acide oxéthylènedisulfonique**, 473.
- **oxybénique et oxybénolique**, 483.
  - **oxyhypogéique**, 377.
  - **oxypalmitique** (di-), 377.
  - **oxyphénique**, dérivés bromés, 502.
  - **oxyphénylène-disulfonique**, 142.
  - **oxyphénylphosphorique**, 381.
  - **oxyphénylsulfurique**, 378.
  - **palmitolique**, 376.
  - **parabromotoluique et dérivés**, 494.
  - **paraconique**, 320.
  - **paranitrobenzylique**, 491.
  - **paraoxybenzoïque et dérivés**, 145.
  - **paratartrique**. Action des chlorures d'acide, 223.
  - **phénakonique**, 121.
  - **phénique**. (Voyez phénol.)
  - **phénylsulfureux**. (Voyez benzolsulfureux.)
  - **phosphorique**. Dosage volumétrique, 310.
  - **ptalique**. Action de IH, 299. — Sa distillation, 339.
  - **picrique**. Action de l'iode de phosphore, 58. — Action du chlorure d'iode, 327.
  - **protocatéchique**, 125.
  - **pyrogallique**. Dérivés bromés, 501.
  - **pyrophosphorique et modifications allotropiques de ses sels**, 205.
- Acide pyroracémique** (constitution), 140.
- **quinotannique**, 389.
  - **ricinolique**. Préparation et dérivés, 325.
  - **salylique chloré**, 322.
  - **succinique**. Electrolyse, 301-305. — Sa préparation par le chlorure d'éthylidène, 316. — Sa transformation en acide butyrique par l'action de IH, 455.
  - **sulfophtalique**, 499.
  - **sulfureux**. Réaction sur l'hydrogène sulfuré, 313.
  - **sulfurique**. Essai industriel, 260. — Gaz dissous dans l'acide du commerce, 309.
- Acides tanniques**, 68, 122, 363, 389, 391. (Voyez tannin.)
- Acide tartrique**. Basicité. — Action des chlorures d'acides, 222.
- **téréphtalique**. Action de IH, 300.
  - **toluolsulfureux**, 132. — Action de l'eau, 497.
  - **trichlorophénique et dichloroquinone**, 234.
  - **trichlorophénomalique**, 119.
  - **viridique**, 504.
- Acier**. Dosage du phosphore, 49. — Moyen de le recouvrir de cuivre sans pile, 171. — Fabrication de l'acier par la réaction des nitrates sur la fonte, 342. — Dosage du soufre, 370. — Emploi de l'oxyde de chrome pour polir l'acier, 406.
- ACONITATE** de potasse. Electrolyse, 26.
- ACORINE**, 392.
- ÆSCULUS HIPPOCASTANUM**, 383.
- AGGLOMÉRÉS** de menus de houille. Dosage du brai et du goudron, 168.
- AGRICULTURE**. Utilité du sel marin, 401.
- AIR**. Quantité d'acide carbonique, 198. — Présence de l'ozone, 199.
- ALBUMINE**. Action de IH, 191.
- ALCALIS ORGANIQUES**. Action de IH, 15; 178. — Leur recherche par l'iode double de cadmium et de potassium, 203.
- ALCOOLS**. Action de IH, 12. — Formation des alcools de la série grasse par leurs homologues inférieurs, 136. — Synthèses des alcools, 468. — Alcools aromatiques modifiés par substitution, 490.
- ALCOOL AMYLIQUE**. Son oxydation, 219. — Sa recherche dans l'alcool ordinaire, 421.
- **benzylique et parabenzylrique**, dérivés chlorés et nitrés, 490.
  - **propylique**. Essai de synthèse, 468.
- ALDÉHYDES**. Action de IH, 13. — Aldéhydes substituées, 490.
- **anisique**, 499.
  - **benzoïque**. Action de IH, 98.

**ALDÉHYDE** parachlorobenzoïque, 490.  
— subérique, 377.  
**ALIZARINE**. Action de IH, 296.  
**ALLIAGE** pour clichés, 405. — Action de l'eau de mer sur certains alliages, 423.  
**ALLYLAMINE** (Dimonochlor-), 135.  
**AMIDES**. Action de IH, 183. — Production de corps amidés en partant des hydrocarbures, 335.  
**AMIDES**. Préparation des acides aromatiques en partant des monamines inférieures, 484.  
**AMMONIAQUE**. Son extraction des eaux d'égouts, d'usines, etc., 254. — Dosage, 311. — Son oxydation par le permanganate, 321.  
**AMYLÈNE**. Combinaison avec le protochlorure de platine, 61.  
**AMYLANILINE**. Action de IH, 183.  
**ANALYSE**. Méthodes générales suivies dans les fabriques de produits chimiques, 256.  
— organique. Dosage du soufre, 53. — Méthode d'analyse immédiate des tissus des végétaux, 436.  
— volumétrique. Méthode générale pour le dosage des acides volatils, 200. — Dosage des ferro- et ferricyanures et titrage du permanganate de potasse, 202. — Dosage de l'acide phosphorique, 310.  
**ANILINE**. Action de IH, 31, 180. — Matière colorante noire, 343. — Vert d'aniline, 344. — Transformation en azobenzol, 374. — Sa recherche en présence de la toluidine, 410. — Composition du bleu d'aniline soluble, 441. — Action de l'acide oxalique, 484.  
**ANTHRACÈNE**. Action de IH, 295.  
**AZOBENZOL** obtenu par l'aniline, 374.  
**AZOTATE** de soude naturel, 32. — Essai industriel, 258.  
**AZOTITE** d'amyle, 316, 317.

**B**

**BAUME** de copahu, 69.  
**BENZINE**. Action de IH, 16. — Sur quelques produits de substitution (Griess), 61. — Action de l'acide chloré, 119. — Dérivés chlorosubstitués isomères (Jungfleisch), 346.  
**BENZINES** chlorées. Action de IH, 39. — Action du chlore sur la benzine monochlorée, 346; benzine bichlorée, 349; — trichlorée, 349; — quadrichlorée, 350; — pentachlorée, 351; — hexachlorée, 352. — Chlorure de benzine chlorée chloré, 352.  
**BENZINE** perchlorée, 352, 445.  
**BENZOATES** (Electrolyse des), 431.  
**BENZYLE** (voyez TOLUÈNE).

**BICHLOROSULFOBENZIDE**, 498.  
**BISMUTH**. Sa solidification, 308.  
**BLEU** d'aniline soluble, 411.  
**BOIS**. Composition et méthode d'analyse, 436.  
**BOIS** de Cuba (matière phosphorescente du), 74.  
**BRAL**. Dosage dans les agglomérés, 168.  
**BROMOBENZOL**, 62.  
**BROMONITROTOLUÈNE**, 490.  
**BROMURES** (préparation des), 214.

**C**

**CAFÉATE** de caféine, 124.  
**CAFÉIDINE**, 239.  
**CAINCINE** et **CAINCIGÉNINE**, 386.  
**CAPRYLIDÈNE**, 480.  
**CARBONATE** d'ammoniaque. Son action sur les minéraux, 441.  
— d'éthyle. Action du brome, 358.  
— de magnésie naturel (son emploi), 31.  
— terreux et métalliques. Solubilité dans l'eau chargée d'acide carbonique, 307. — Dosage de l'acide carbonique, dans les bicarbonates et dans les eaux, 371.  
**CARBONE** (oxysulfure), 6, 216. — Chlorure de Julin, 218, 448.  
**CARBURES** d'hydrogène. Voy. **HYDROCARBURES**.  
**CATASPYLITE**, 57.  
**CÉRÉBRINE**. Son rôle physiologique, 394.  
**CÉRIUM**. Recherches de M. Woehler, 463.  
**CÉRUSE**. Fabrication, 414.  
**CHARBON** (oxydation au moyen du), 49.  
**CHLOROBENZOL**. Voy. **BENZINE** chlorée.  
**CHLOROPHÉNOLSULFATES**, 380.  
**CHLORURE** de benzine. Action de IH, 30.  
Chlorure de benzine chlorée chloré, 352.  
— de benzyle nitré, 492.  
— de carbone de Julin, 218, 445.  
— de chaux. Recherches de M. Kolb, 82; — de M. Riche, 157; — de M. Scheurer-Kestner, 159; — de M. Bobierre, 172. — Titrage industriel, 261. — Résidus de sa fabrication, 339.  
— de cyanogène. Action sur le zinc-éthyle, 306. — Action sur l'éthylate de sodium, 317.  
— d'étain. Préparation et propriétés du sel d'étain, 244, 248.  
— d'étain et de sodium, 210, 247.  
— d'iode. Son action sur l'acide picrique, 327.  
— de platine (proto-). Combinaisons avec l'amylène et le propylène, 63.  
— de sodium. Action sur le zinc, 48. — Essai du sel marin dans l'industrie, 258. — Son utilité dans l'agriculture, 401.



**CHLORURE** de thallium et de fer, 463.  
— de thionyle. Sur quelques dérivés, 475.  
**CHOLÉRA**. Études chimiques, 153, 155.  
**CHRYSSAMMATE** d'éthyle, 503.  
**CIMENTS**, 404, 405.  
**CIRE** de Carnahuba, 41.  
**COBALT** et nickel. Leur équivalent, 47.  
**COLCHICINE**, 75.  
**COLLE FORTE** liquide, 405.  
**COPAHU** (baume de), 69.  
**COTON POUFRE**. Action des métaux alcalins, 383.  
**COUMARINE**. Production artificielle, 65. — Transformation en acide méliolique, 126.  
**CRISTALLISOIRES** en fer, 419.  
**CROCINE** (matière colorante du safran), 393.  
**CRYOPHYLLITE**, 215.  
**CUIVRAGE** du fer et de l'acier 171.  
**CUIVRE**. Précipitation et dosage, 200. — Réduction des sels cuivriques par les sels ferreux, 214. — Dosage dans les minerais, 369.  
**CUMOLÈNE**. Action de IH, 100.  
**COPRAMMONIUM** (persulfure de), 212.  
**CYANACÉTATES**, 473.  
**CYANOGENE**. Action de IH, 185. — Sa recherche en présence du chlore, 312.  
**CYANURES**. Sur les cyanures doubles analogues aux ferrocyanures : manganocyanures, 443.  
**CYANURE** d'éthyle, 4. — Combinaison avec l'alcool, 5.  
— de méthyle, 3. — Combinaison avec l'alcool, 5.  
— de sulfobenzol, 497.  
— de thionyle, 475.  
**CYMÈNE**. Action de IH, 102.

**D**

**DENSITÉS** de vapeur (détermination des), 46.  
**DIBROMOXYLLOL** et isomères, 493.  
**DIFFUSION** des gaz de la combustion à travers la fonte, 460.  
**DIMÉTHYLBENZOL**, 493. ◀  
**DINITRONAPHTOL**, 408.  
**DIXYLYLE**, 494.

**E**

**EAU**. Solidification, 308. — Recherche des matières organiques contenues dans les eaux, à l'aide du sous-sulfate d'alumine, 311. — Dosage de l'acide carbonique dans les eaux, 374.  
— de mer. Son action sur quelques métaux et alliages, 423.  
— MINÉRALE de Villa Salice, 117.  
— oxygénée. Voy. PEROXYDE D'HYDROGÈNE.

**EAUX VANNES** des égouts de Paris, 251.  
— Extraction de l'ammoniaque, 254.  
**ELECTROLYSE** des acides et des sels organiques, 34; — de l'aconitate de potasse, 26; — de l'acide formique et des formiates, 38; — de l'acide succinique, 301; — de l'acide malique, 427; — de l'acide benzoïque, 431.  
**ENGRAIS**, 250. — Utilisation des eaux d'égouts, 251.  
**EPIDOTE MANGANÉSIFÈRE**, 57.  
**EQUIVALENTS** du cobalt et du nickel, 47.  
**ESCIGÉNINE**, 385.  
**ESCORCINE**, 385.  
**ESCULÉTINE**, 383.  
**ETAIN**. Fabrication de diverses préparations d'étain (sel d'étain, oxymuriate, etc.), 244. — Sel d'étain, 246.  
**ETHERS**. Action de IH, 13. — Titrage des éthers composés, 203. — Action du brome sur quelques éthers, 356.  
**ETHER CARBONIQUE**. Action du brome, 358. — chrysammique, 503. — formique tribasique (action du brome), 357. — hexasilicique, 363. — siliciméthylque perchloré, 363. — sulfocyaniques (isomères des), 478. — tartriques. Action des chlorures de benzoïle, de succinyle, d'acétyle : Ethers benzotartrique, succinotartrique et acétylotartrique, 222. — Action du sodium, 224.  
**ETHYLAMINE**. Action de IH, 179.  
**ETHYLAMILINE**. Action de IH, 181.  
**ÉTHYLATE DE SODIUM**. Action du chlorure de cyanogène, 317.  
**ÉTHYLE-DIMÉTHYLE-CARBINOL**, 471.  
**ÉTHYLÈNE**. Action de l'acide chlorosulfurique, 221. — Structure de l'éthylène, 468.  
**ÉTHYLÈNE-DIÉTHYLACÉTONE**, 476.  
**ÉTHYLEPHÉNYLE**. Action de IH, 281.

**F**

**FÈCULE** (teneur des pommes de terre en), 252.  
**FELDSPATH** (analyse d'un), 56.  
**FERS** (dosage du phosphore), 49. — Présence du fer dans quelques pigments de l'organisme, 157. — Moyen de recouvrir le fer et l'acier de cuivre, sans pile, 171. — Fabrication du fer doux, 250. — Dépôt galvanique de fer, 250. — Dosage du soufre dans les fers, 370.  
**FER BRONZÉ**, 259.  
**FERREUX** (sels). Réduction des sels de cuivre, 214.  
**FERROCANYRE**. Dosage par le permanganate, 202.  
**FLUOSILICATE** de cuivre, 211.

**FLUOSILICATE** de rubidium, 215.  
**FONTE.** Sa transformation en acier par l'action des nitrates, 342. — Perméabilité pour les gaz, 460.  
**FORMIATES** (électrolyse), 38.  
**FORMIATE TRIÉTHYLIQUE.** Action du brome, 357.  
**FRUITS** (conservation des), 78.

**G**

**GALVANOPLASTIE** (moules pour la), 416.  
**GARANÇE** et extraits de garance, 161.  
**GAZ.** Diffusion à travers la fonte, 460. — d'éclairage. Epuration, 406.  
**GÉRANOSINE**, 343.  
**GLAÇURE** sans plomb, 404.  
**GLUCOSIDES.** Relations avec les tannins, 65.  
**GLYCÉRINE.** Recherche de l'acide butyrique dans la glycérine, 422.  
**GOUDRON.** Dosage dans les agglomérés de houille, 468.  
**GRAISSES animales** (composition des), 397.

**H**

**HUILES minérales.** Désinfection, 252. — de Rangoon, 326.  
**HUILE** de moutarde de la série éthylique, 478.  
**HUILES SICCATIVES.** Leur blanchiment, 78.  
**HYALOPHANE**, 57.  
**HYDRATE ferrique natif**, 314.  
**HYDROCARBURES.** Action de  $\text{IH}$ , 14, 265. — obtenus par la distillation d'un savon calcaire, 324. — Procédé industriel pour les transformer en cyanures et, par suite, en acides aromatiques et en corps amidés, 335. — Sur les carbures pyrogénés, 456. — Sur quelques hydrocarbures de la série  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , 470. — Leur transformation en acétones, 477.  
**HYDROGÈNE** (méthode universelle pour le fixer sur les combinaisons organiques, par M. Berthelot), 8, 91, 178, 265. — Préparation industrielle, 534.  
**SULFURÉ.** Réaction sur l'acide sulfureux, 313.  
**HYDRURE** de niobium, 466. — de salicyle. Sur quelques dérivés (hydrure de méthyle- et d'éthyle-salicyle), 236.  
**HYPOCHLORITES** et chlorures décolorants, 82, 157, 159, 172.  
**HYPOSULFITES.** Sur une nouvelle réaction, 312.

**I**

**INCOMBUSTIBILITÉ** des tissus, 81.  
**INDIGOTINE.** Action de  $\text{IH}$ , 189.  
**INDIUM.** Recherches de M. Winkler, 207.  
**IODURE** de cadmium et de potassium comme réactif des alcaloïdes, 203. — de picrammonium, 53.

**L**

**LAVES** (analyses), 56.

**M**

**MALATES.** Electrolyse, 427.  
**MANGANÈSE.** Dosage, 201.  
**MANGANOCTANURES**, 443.  
**MARCS** de soude. Régénération du soufre, 419.  
**MÉLASSES.** Voy. SUCRES.  
**MÉTAUX.** Action de l'eau de mer, 428.  
**MÉTÉORITES**, 55, 56.  
**MÉTHYLAMINE.** Action de  $\text{IH}$ , 479.  
**MÉTHYLANILINE.** Action de  $\text{IH}$ , 181.  
**MÉTHYLEBENZYLE.** Action de l'acide azotique, 492.  
**MINÉRAIS.** Dosage du cuivre et du zinc, 369. — Dosage du soufre dans les minerais de fer, 370. — Nouvelle méthode de grillage, 414.  
**MINÉRAUX** (réaction alcaline de quelques), 54. — du Wermland, 57. — Action des dissolutions salines sur les minéraux, 441.  
**MÔRIER** (composition des feuilles du), 150.  
**MYÉLINE.** Son rôle physiologique, 394.

**N**

**NAPHTALINE.** Sur quelques propriétés et réactions, 233, 396. — Combinaison avec l'acide dinitrophénique, 236. — Son emploi en agriculture, 250. — Action de  $\text{IH}$ , 284. — Sur une matière colorante jaune, 408. — perchlorée. Action de  $\text{IH}$ , 295. — Études sur la naphthaline perchlorée, 445.  
**NAPHTYLAMINE.** Action de l'acide oxalique et transformation en acide  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$ , 486.  
**NAPHTYL-CARMIN**, 339.  
**NÉVRINE.** Constitution, 241. — Identité avec la sincaline, 242.  
**NICKEL** et cobalt. Equivalent, 47.  
**NIORIUM.** Recherches de M. Marignac, 465.

NITRANIDIOXYLOL et isomères, 493.  
NITRATES. Voy. AZOTATES.  
NITRILES. Action du brome, 71.  
NITROBENZOL. Synthèse, 492.  
NOIR ANIMAL (succédané du), 81.  
— D'ANILINE, 79.  
OENANTHYLÉDÈNE, 480.

ŒUFS. Putréfaction, 400. — Conservation, 413. — Utilisation des jaunes d'œufs, 419.  
Os. Leur composition dans le ramollissement, 156.  
OXYBENZOATE d'éthyle, 373.  
OXYCHLORURE d'étain, 246.  
— de silicium, 358.  
— de zinc comme mastic, 404.  
OXYDATIONS produites sous l'influence du charbon, 49; — en présence des hydrocarbures, 74.  
OXYDE de chrome cristallisé, 462. — Son emploi pour polir l'acier, 406.  
— de trichlorosilicium, 358.  
OXYGÈNE absorbé pendant la respiration, 331.  
OXYPHÉNYLSULFATES, 378.  
OXYSULFURE de carbone, 6, 216.  
OZONE. Présence dans l'air, 199; — dans le sang, 396.

P

PALLADIUM (sur quelques combinaisons du), 313.  
PERMANGANATE de potassium. — Son tirage, 203. — Son action sur l'ammoniac, l'urée et l'acétamide, 321.  
PEROXYDE d'hydrogène. Sa formation en présence des hydrocarbures, 74.  
— de manganèse. Sa régénération, 166.  
— Essai industriel, 258.  
PHÉNOL. Action de  $\text{I}_2\text{H}$ , 30. — Acide dinitrophénique, 235. — Sur quelques dérivés sulfuriques et phosphoriques, 380.  
PHÉNYLE. Action de  $\text{I}_2\text{H}$ , 269.  
PHÉNYLÈNE-MÉTHYLACÉTONNE, 476.  
PHÉNYLFORMANIDE, 484.  
PHLOBAPHÈNES. Leurs relations avec les tannins, etc., 65.  
PHOSPHATE de chaux de Sombreff, 315.  
— de phényle, 381.  
PHOSPHORE. Son dosage dans les fers, 49.  
— Sa fabrication, 325.  
PHOTOGRAPIE. Révélateur à gélatine, 172.  
— Papier pour épreuves amplifiées, 173.  
— Bain de virage, 174. — *Chimie* pour vues d'intérieur, 174. — Photographie au charbon, 175.  
PICRAMNION (iodure de), 50.

PICRATE de potasse. Son emploi dans les projectiles creux, 497.  
PIÉMONTITE, 57.  
PIGMENTS de l'organisme. Présence du fer, 157.  
POLYCHROÏTE. Matière colorante du safran, 393.  
POTASSE. Répartition dans les végétaux, 402.  
POTERIES. Glaçure sans plomb, 404.  
POUDRE à canon (nouvelle), 407.  
POUDRES métalliques, 252.  
POUVOIR éclairant de diverses substances, 254.  
PROPIONITRILE, 2. Action de  $\text{I}_2\text{H}$ , 184.  
PROPYLÈNE. Combinaison avec le protochlorure de platine, 61.  
PYRITES. Résidu de leur grillage, 43. — Leur analyse, 257. — Nouvelle méthode de grillage, 414.  
PYROPHOSPHATES (modifications allotropiques), 205.

Q

QUINONE bichlorée, 234.  
QUINOVINE, 385.

R

RÉACTIONS chimiques. Sur quelques conditions générales, 113.  
RÉDUCTION (méthode universelle de), 8, 91, 178, 265.  
RÉSINES. Relations avec les tannins, etc., 65. — Formation artificielle, 70.  
RESPIRATION. Elimination d'acide carbonique et absorption d'oxygène pendant la veille et pendant le sommeil chez l'homme, 331.  
RICHTERITE, 57.  
RUBIDIUM. Fluosilicate, 213.

S

SACCHARIMÉTRIE optique, 204.  
SAFRAN. Matière colorante, 393.  
SALICYLE. Dérivés salicyliques, 236.  
SALIVE, 400.  
SALPÊTRE du Chili, 32. — Dosage, 258.  
SANG. Présence de l'oséane et action de cet agent, 296.  
SAPONINE et SAPOGÉNINE, 267.  
SAVONS. Leur préparation par les eaux grasses des ateliers de teinture, etc. 179. — Savons transparents, 253.  
Produits de la distillation d'un savon caennais, 224.  
SILICIES (Utilisation des), 249.  
SIL NÉTAIR (Voyez chlorures).  
— NAIIR (Voyez chlorure de sodium).  
SILICATE NÉTAIRIQUE. Formation et utilisation, 262.

**SINCALINE.** Son identité avec la névrine, 242.  
**SOIE.** Examen de diverses soies françaises et japonaises et leur aptitude à prendre la teinture, 412.  
**SOLUTIONS** (sursaturation), 191.  
 — Théorie des solutions, 366.  
 — **SALINES.** Leur action sur les minéraux, 441.  
**SOUDES** (Essai des), 262. — Dénaturation et utilisation des résidus de la fabrication de la soude, 339. — Sur un nouveau four à soude, 341. — Répartition de la soude dans les végétaux, 402. — Régénération du soufre des marcs de soude, 419.  
**SOUFRE** (Dosage dans les matières organiques), 53. — Titrage d'un soufre brut, 257. — Son dosage dans les fers, les fontes, etc., 370.  
**STYROLÈNE.** Action de IH, 272.  
**SUCCINATES.** Electrolyse, 301.  
**SUCRERIES** (Emanation des), 253.  
**SUCRES** (Essai industriel des), 76; 204.  
 — Traitement des mélasse, 254.  
**SULFATES** de cuivre, de fer, de zinc, de magnésie, de cobalt, de nickel (solutions sursaturées), 191.  
 — de chaux. Solubilité, 308.  
 — de cuivre basique, 211.  
 — de soude (essai industriel), 261. — Son emploi dans la teinture, 409.  
**SULFOPHÉNYLÉTHYLÈNE**, 494.  
**SULFOTOLUYLÉNÉTHYLÈNE**, 495.  
**SULFOBENZIDE.** Sa transformation en bichlorosulfobenzide, 498.  
**SULFURE** (per-) de cuprammonium, 212.  
**SURSATURATION** des solutions salines, 191.

**T**

**TANNINS.** Relations avec les glucosides, etc., 65. — Transformation de l'acide gallique en tannin, 388. — Tannin du quinquina, 389; — du ratanhia, 389; — du grenadier, 391; — de la fougère, 391.  
**TANTALE.** Recherches de M. Marignac, 465.  
**TEINTURE.** Emploi du sulfate de sodium, 409. — Aptitude de diverses soies à prendre la teinture, 412.  
**TERPINE** naturelle, 75.  
**THALLIUM.** Classification, 212. — Préparation, 462. — Chlorure de thallium et de fer, 463.  
**THÉ.** Principes constituants, 125.  
**THÉINE.** Produits de décomposition, 239.  
**THERMOCHEMIE.** Phénomènes accompagnant l'action de IH sur les matières organiques, 104.

**THERMOMÈTRE** pour les hautes températures, 455.  
**THIONESSAL**, 238.  
**TISSUS** incombustibles, 81.  
 — osseux. Composition dans le ramollissement, 156.  
 — des végétaux. Leur analyse immédiate, 436.  
**TITRAGE** des éthers composés, 203.  
**TOLANE**, 329.  
**TOLUÈNE.** Sur ses produits de substitution, 62. — Action de IH, 91. — Sur un dérivé chloré, 91. — Toluène bromonitré, 490. — Combinaisons du groupe toluïque, 329.  
**TOLUIDINE.** Action de IH, 99; 180.  
**TOLUOLSULFITES**, 132.  
**TOLUYLÈNE**, 330.  
**TRICHLORHYDRINE.** Action de l'ammoniaque, 134.  
**TRISULFOCARBONATE D'ACÉTONIUM**, 219.  
**TRIXYLYLAMINE**, 239.

**U**

**URÉE.** Oxydation par le permanganate de potasse, 321. — Sur sa préparation, 322.  
**URÉES** condensées, 323.

**V**

**VÉGÉTAUX.** Répartition de la potasse et de la soude, 402.  
**VERNIS GRAS**, 256.  
**VERS À SOIE.** Composition des feuilles de mûrier dans ses rapports avec la maladie des vers à soie, 150.  
**VERRERIE CHIMIQUE** (Fabrication de la), 417.  
**VERT D'ANILINE**, 344.  
**VERT SOLIDE** pour coton, 411.  
**VINAIGRE** (Fabrication du), 255.  
**VINYLE.** Combinaisons vinyliques, 474.

**X**

**XYLÈNE.** Action de IH, 101. — Dérivés nitrés, amidés et bromés, 492. — Isomérisie avec le diméthylbenzol et le méthyle-benzyle, 493. — Dixylène, 494.  
**XYLYLAMINE** (tri-), 239.

**Z**

**ZINC** (Action du chlorure de sodium), 48.  
 — Son dosage dans les minerais, 369.  
**ZINC-ÉTHYLE.** Action du chlorure de cyanogène, 306.





CHEMISTRY

JOHN F. LEE  
LIBRARY OF CHEMISTRY  
UNIVERSITY OF CALIFORNIA  
SAN DIEGO

Not to be taken  
from Library







CHEMISTRY

Smith Library of Chemistry  
and Chemical Engineering

Not To Be Taken  
From Library

